THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITE

de PARIS

(mention Sciences)

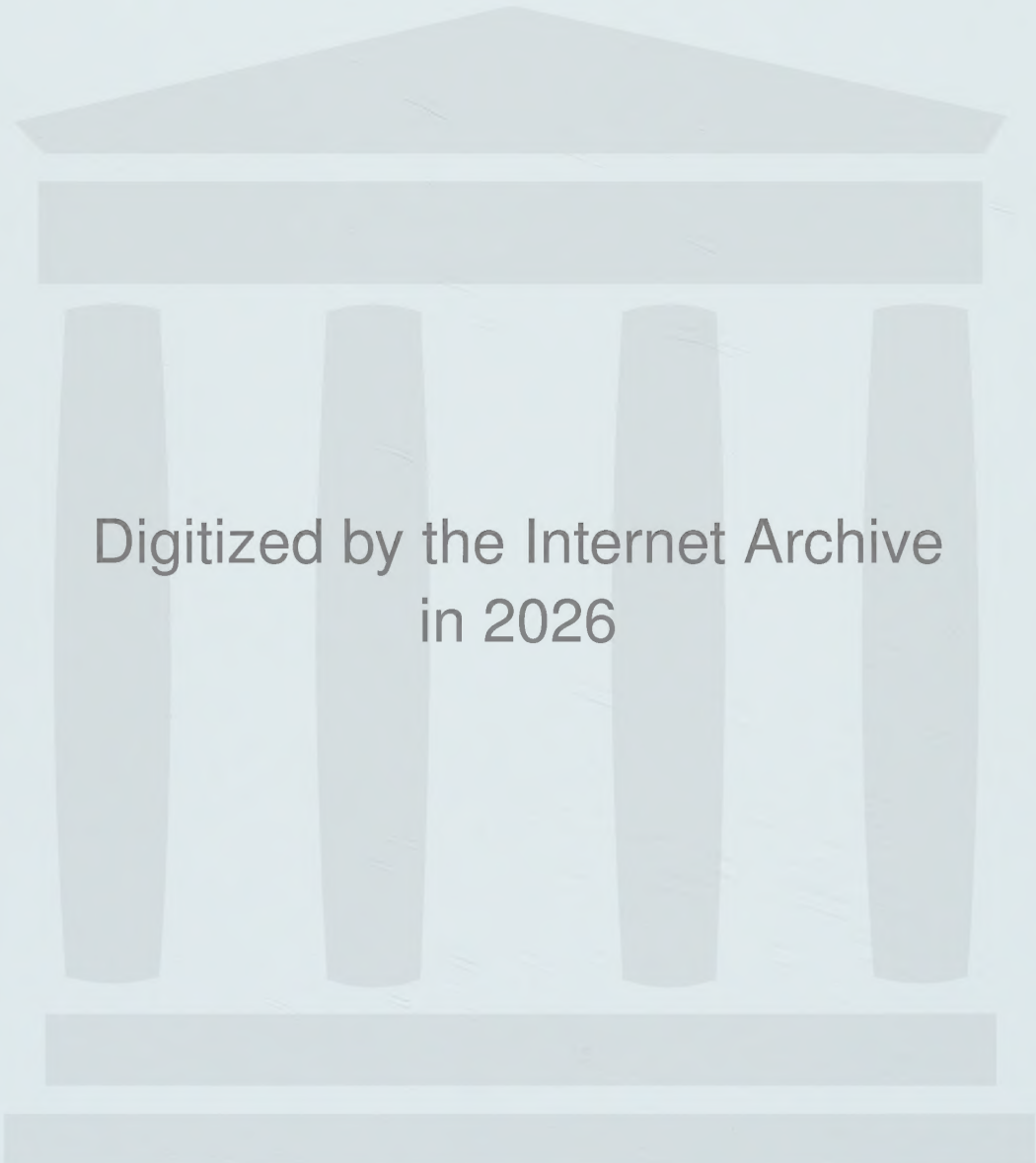
par M. Jean-Claude Cointre

"Contribution à l'étude des variations de structure de la cellulose du coton en milieu sodique"

Soutenue le 11 janvier 1972 devant la Commission

composée de :

Président	M. J.-J. Trillat
Examinateurs	M. G. Champetier
	M. C. Legrand
Invités	M. J. Jacquemart
	M. R. Hagege


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550019_0006

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITE

de PARIS

(mention Sciences)

par M. Jean-Claude Cointre

"Contribution à l'étude des variations de structure de la cellulose du coton en milieu sodique"

Soutenue le 11 janvier 1972 devant la Commission composée de :

Président	M. J.-J. Trillat
Examinateurs	M. G. Champetier
	M. C. Legrand
Invités	M. J. Jacquemart
	M. R. Hagege

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
ESSAIS PRELIMINAIRES	3
a) - Généralités sur la sédimentation de particules....	3
a.1) - Principe	3
a.2) - Mode d'obtention et mesures dimensionnelles des particules	4
a.3) - Manipulation	7
b) - Constatations initiales	9
c) - Influence de certains paramètres	9
c.1) - Influence du temps de traitement	11
c.2) - Influence du mode d'agitation	11
c.3) - Influence du nombre d'agitations	13
c.4) - Influence de la section des éprouvettes utilisées	15
c.5) - Influence de la longueur des particules ...	15
c.6) - Conclusions des essais préliminaires	16
DETERMINATIONS DU TAUX DE GONFLEMENT	17
a) - Etude de la dynamique de la suspension	17
b) - Mesures	21
b.1) - Mesures des viscosités des solutions de soude	21
b.2) - Mesure de la densité de la cellulose native	23
b.3) - Mesures des vitesses de sédimentation	23
c) - Résultats et interprétations	23
c.1) - Détermination du taux de gonflement	23
c.2) - Etude optique	24
c.3) - Corrélation	24
ASPECT STATIQUE DU PHENOMENE	27
a) - Etude des conditions d'équilibre	27
a.1) - Résultats en milieu sodique et après rinçage aqueux	27
a.2) - Etude optique	31
a.3) - Interprétation	33
b) - Application de la méthode à l'étude de l'influence de certains paramètres	35
b.1) - Influence de la tension superficielle	35
b.2) - Influence de la tension interfaciale particules-liquide	36
b.3) - Influence de la polarité	38

../..

Pages

VARIATIONS DIMENSIONNELLES 43

a) - Etude des variations de longueur d'un fil de coton sous l'influence de solutions de soude, à différentes tensions d'essai 43

a.1) - Historique 43
a.2) - Exposé de la technique utilisée 43
a.3) - Expression des résultats 45

b) - Résultats et interprétations 45

ETUDE MICROMORPHOLOGIQUE 53

a) - Mise en évidence des variations de structure fine 53

b) - Techniques d'inclusion et de révélation 53

b.1) - Inclusion 53
b.2) - Révélation 55

c) - Résultats et interprétations 55

CONCLUSIONS 63

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 67

INTRODUCTION

La constitution et la structure de la cellulose ont fait l'objet de maintes recherches qui nous ont permis, dans un préambule bibliographique, de rassembler certaines connaissances anciennes et des conceptions apparues plus récemment dans la littérature.

A l'issue de ce préambule, il nous semble que si la structure chimique et macromoléculaire de la cellulose est bien établie, il n'en est pas de même en ce qui concerne la structure supramoléculaire. En effet, la diversité des modèles fibrillaires proposés montre que des études complémentaires sont nécessaires pour préciser certains points, en particulier, e reliant cette structure supramoléculaire et les propriétés physiques et mécaniques des fibres de cellulose.

C'est pourquoi, dans ce travail, nous nous sommes proposé de suivre les variations de structure de la cellulose en fonction de la concen tration de soude et ce, par différentes techniques permettant de "toucher" des niveaux de structure d'un éventail assez large ; nous avons ainsi utilisé :

- une technique physico-chimique : la sédimentation de particules de cellulose en milieu réactif

- une technique physico-mécanique : la mesure de l'allongement ou de la rétraction de fils de coton, en milieu réactif, et pour des tensions variables exercées sur le fil

- la microscopie optique : pour mesurer les variations dimensionnelles (diamètre et longueur) de particules de cellulose en milieu sodique

- et la microscopie électronique pour révéler les modifications apportées à la structure fine de la cellulose lors de traitements sodiques.

.../...

Cette dernière technique nous semble particulièrement intéressante, dans le cas présent, puisqu'elle permet d'atteindre des niveaux de structure variant d'environ 20 Å à quelques micromètres.

Les interprétations des résultats de chaque technique ont été faites à la fin des chapitres respectifs, alors que la synthèse des résultats figure dans les conclusions.

Nous allons donc maintenant exposer les résultats que nous avons obtenus avec ces différentes techniques et ce, en commençant par la technique de sédimentation.

.../...

ESSAIS PRELIMINAIRES

a) - Généralités sur la sédimentation de particules

a.1)- Principe

La sédimentation consiste en la formation dans un liquide, d'un dépôt, par précipitation des substances qui étaient en suspension dans ce liquide.

Cette définition fait apparaître que dans la sédimentation, des particules en suspension dans un fluide sont en mouvement jusqu'au moment où elles atteignent un état d'équilibre stable.

Au mouvement de ces particules, on peut appliquer les lois de la mécanique et ainsi obtenir :

- une séparation des constituants qui migrent à des vitesses différentes, ce qui représente des méthodes d'analyse et de fractionnement.

- une caractérisation des particules étudiées par mesure de la vitesse limite atteinte par des particules identiques.

En effet, lorsqu'une population de particules en solution est placée dans un champ de forces, chaque particule, assimilable à un point matériel, est soumise à une force qui correspond à la position de la particule dans le champ.

Sous l'influence de cette force motrice, la particule prend un mouvement dont les caractéristiques dépendent :

- de facteurs extérieurs à la particule telles structure du champ, nature et viscosité du milieu

- de facteurs propres à la particule telles masses, forme et charge de la particule.

.../...

Quelquefois, les dimensions des particules étant petites, comme dans le cas de molécules, elles sont soumises au mouvement brownien, phénomène qui s'oppose à l'action orientatrice du champ.

Enfin, les particules ne se déplacent pas dans un milieu liquide infini mais dans un récipient. Les surfaces qui limitent le volume occupé par les particules constituant les frontières de l'ensemble.

Toutes ces caractéristiques définies, il est possible de mesurer la vitesse de sédimentation des particules en mouvement. C'est ainsi que dans le cas de particules sphériques, on peut appliquer la formule de STOCKES qui ne fait appel qu'à l'égalité entre la force de pesanteur corrigée de la poussée d'ARCHIMEDE et la force de frottement :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_o) g = 6 \pi \eta r v$$

où r est le rayon de la particule en cm, ρ et ρ_o les densités respectives de la particule et du fluide, η la viscosité du fluide en poise et v la vitesse de sédimentation en cm/s.

Dans le cas de la sédimentation que nous avons traitée, les particules ne sont plus des macromolécules en solution, mais des tronçons de fibres, quelque peu similaires à des cylindres incurvés que l'on met en suspension dans différents réactifs. Comme nous le verrons plus loin, cette forme de particules ne nous permet pas d'utiliser directement la loi de STOCKES, valable dans le cas de sphères.

Par ailleurs, dans l'étude présente, le champ de gravité est suffisant pour obtenir la sédimentation des particules dont nous allons maintenant décrire le mode d'obtention et leurs dimensions.

a.2) - Mode d'obtention et mesures dimensionnelles des particules

Ces particules sont obtenues en broyant des fibres de coton blanchi dans les conditions suivantes : le coton écru subit, tout d'abord, un débouillissage alcalin sous pression avec une solution de soude à 1%, pendant 3 h à 120°C (rapport de bain : 25/1000), puis à la température ambiante, on opère un blanchiment au chlorite de Na, pH du bain = 4,5,

.../...

pendant 18 h (rapport de bain = 4/1000). Le broyage de ces fibres blanchies s'effectue dans un broyeur à couteaux WILEY et les particules sont alors sassées sur tamis de 60 mesh. La matière ainsi obtenue a un DP de 2600.

C'est sur ces particules que portent les mesures dimensionnelles : diamètre moyen et longueur que nous avons déterminés à l'aide d'un microscope à projection. Il convient de préciser que ces détermination dimensionnelles ont été effectuées sur des particules n'ayant subi aucun traitement. Les résultats relatifs aux mesures des diamètres sont les suivants :

Diamètres en µm (*)			
1ère particule	5,5 - 7,3 - 5,5	12ème particule	14,5 - 14,5 - 14,5
2ème "	9,1 - 8,2 - 12,7	13ème "	14,5 - 14,5 - 14,5
3ème "	10,9 -13,6 - 14,5	14ème "	14,5 -16,3 - 12,7
4ème "	11,8 -10,9 - 14,5	15ème "	14,5 - 23,5 - 12,7
5ème "	11,8 -12,7 - 14,5	16ème "	16,3 - 10,0 - 10,0
6ème "	11,8 -16,3 - 19,9	17ème "	16,3 - 10,9 - 12,7
7ème "	12,7 -12,7 - 12,7	18ème "	16,3 - 12,7 - 16,3
8ème "	12,7 -16,3 - 14,5	19ème "	18,1 - 10,9 - 12,7
9ème "	12,7 -16,3 - 16,3	20ème "	18,1 - 12,7 - 18,1
10ème "	14,5 -14,5 - 10,9	21ème "	18,1 - 18,1 - 16,3
11ème "	14,5 -12,7 - 14,5	22ème "	21,7 - 19,9 - 16,3

(*) Le diamètre de chaque particule a été mesuré en trois points différents, ce qui fournit 3 valeurs figurant dans le tableau.

Le diamètre moyen a été obtenu à partir de la moyenne statistique (fig. 24) et est égal à 14 µm.

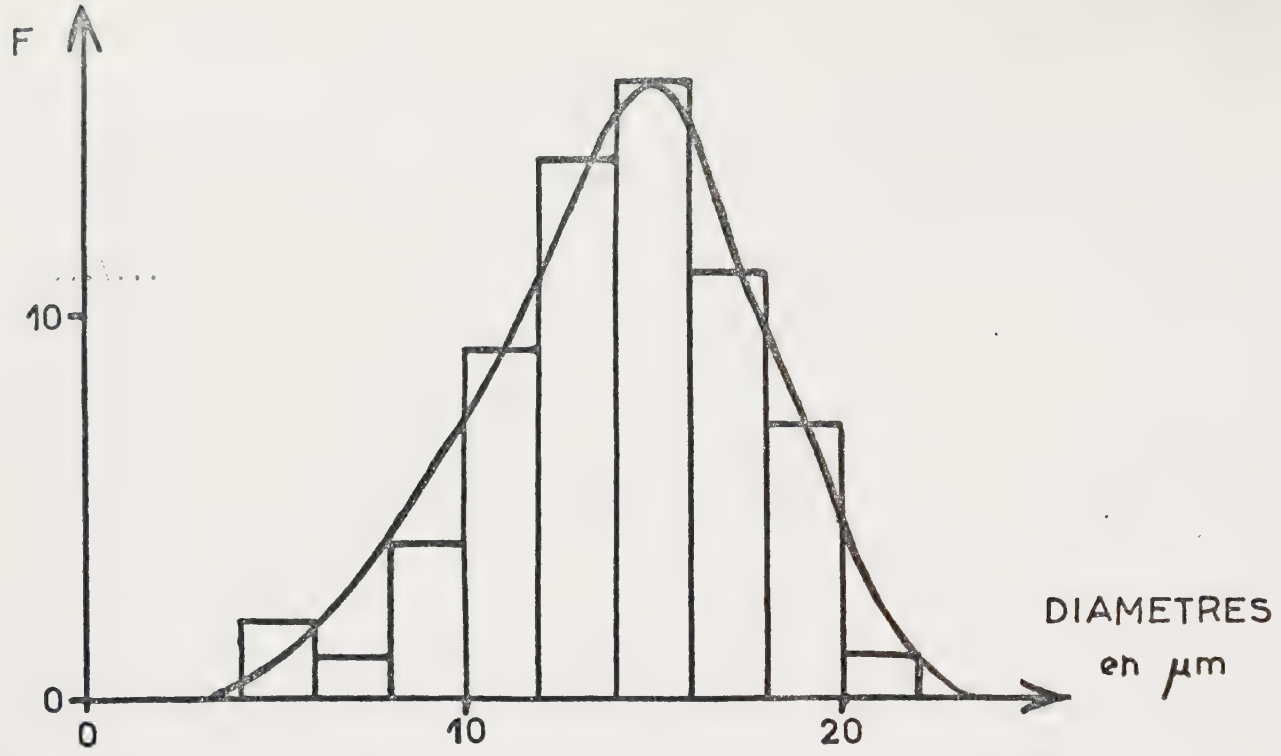


FIGURE I - Répartition statistique des diamètres des particules.

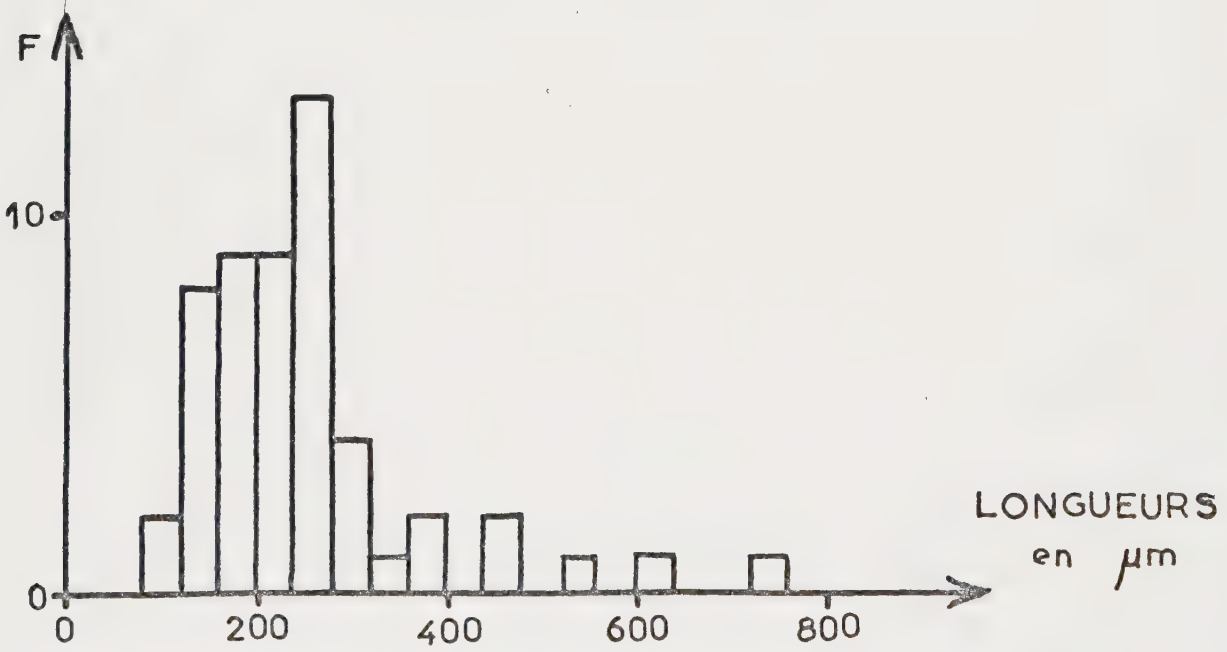


FIGURE 2 - Répartition statistique des longueurs des particules.

FIGURE 3 - Tronçons de fibres de coton obtenus avec le broyeur WILEY

Les résultats relatifs aux longueurs sont les suivants :

Longueurs en µm					
228	180	260	182	242	238
182	224	600	160	152	266
274	106	172	86	160	290
264	390	266	270	266	186
248	194	396	228	276	250
216	184	152	240	142	254
454	48	220	282	144	440
226	268	124	742	220	130
308	526				

Par le même calcul statistique, que pour les diamètres (Fig. 2), on obtient la longueur moyenne qui est égale à 250 µm, ce qui est en bonne corrélation avec la dimension des mailles du tamis de 60 mesh utilisé, puisque la correspondance de 60 mesh est 250 µm.

On obtient ainsi des tronçons de fibres de dimensions moyennes de 250 µm sur 14 µm (Fig. 3).

a.3 - Manipulation

Une masse donnée de ces particules a été traitée dans un bécher. Dans la plupart des essais, nous avons utilisé une masse de tronçons de fibres, conditionnées à 20°C et 65 % d'humidité relative, de 0,2 g, ce qui correspond à une masse de cellulose sèche de 0,184 g, le taux de reprise d'humidité, dans les conditions citées plus haut, ayant été déterminé et égal à 8 %.

.../...

Après traitement, la suspension a été transvasée dans une éprouvette et les particules ont sédimenté jusqu'à l'obtention d'un volume d'équilibre.

La chute des particules, ainsi que l'obtention d'un volume d'équilibre, font apparaître des possibilités de résultats portant, d'une part, sur la dynamique de la suspension et d'autre part, sur la statique.

Nous étudierons successivement les résultats correspondant à ces deux disciplines de la mécanique, en commençant par la statique.

---

b) - Constatations initiales

Il a été constaté qu'en traitant des particules de cellulose par des concentrations croissantes d'une base alcaline, on obtenait un volume sédimenté (volume d'équilibre) qui variait en fonction de la concentration en alcali, et ce, pour une température de 20°C.

Les résultats relatifs aux actions de NaOH et C_sOH (1) ont été effectués avec 0,1 g de fibres broyées, alors que ceux dus à l'action de LiOH portent sur 0,2 g.

Comme nous pouvons le voir sur ces trois graphes (fig.4) ces résultats semblent particulièrement intéressants, puisqu'ils mettent en évidence une variation du volume sédimenté en fonction de la concentration de cet alcali, et quelques points caractéristiques.

Nous avons, d'autre part, fait sédimenter 0,2 g de tronçons de fibres, c'est-à-dire 0,133 ml, dans l'air. Le volume sédimenté était de 1,9 ml, ce qui montre la disproportion notable entre le volume sédimenté et le volume réel.

Nous avons poursuivi ces essais, en nous limitant au cas de la soude, pour étudier les paramètres inhérents à la manipulation et tenter de définir ce que représentait le volume sédimenté observé.

---

c) - Influence de certains paramètres

Ces essais ont eu pour but de préciser les conditions expérimentales les plus sûres quant à la reproductibilité, et permettant d'avoir une bonne précision des résultats. C'est ainsi que nous examinerons successivement certains paramètres influençant le volume sédimenté, c'est-à-dire :

- le temps de traitement
- le mode d'agitation
- le nombre d'agitations
- le diamètre des éprouvettes
- la longueur des particules.

/

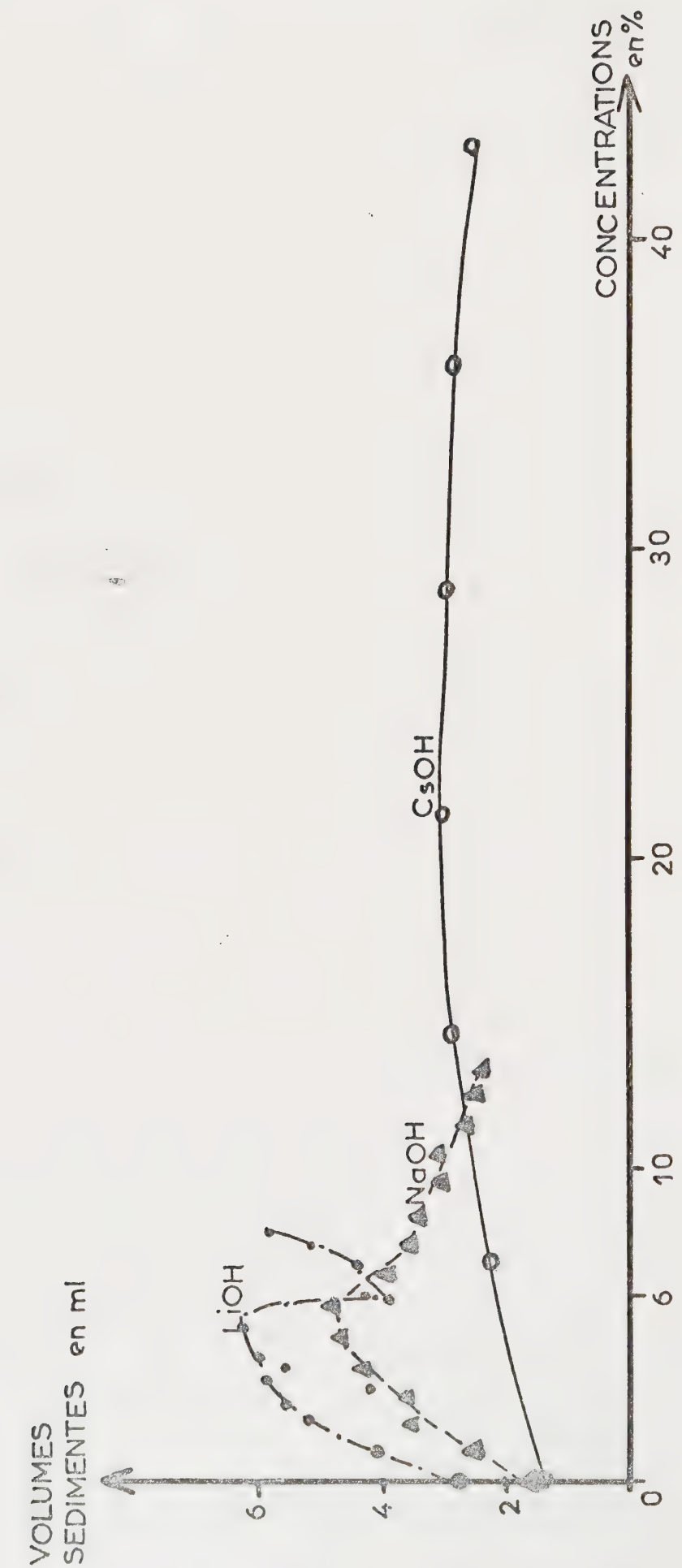


FIGURE 4 - Influence des nature et concentrations de l'alcali sur le volume sédimenté

c.1)- Influence du temps de traitement

L'influence du temps de traitement a été étudiée dans l'eau et dans la soude à 6 % (maximum de volume sédimenté). Les résultats des volumes sédimentés pour 0,2 g de fibres traitées figurent sur les graphes suivants (fig. 5) :

Au vu de ces résultats, il est possible de conclure qu'un temps de traitement d'une heure semble suffisant pour aboutir à un volume stable en fonction du temps.

c.2)- Influence du mode d'agitation

Après traitement en bécher, les particules sont agitées pour être individualisées et ainsi éviter la formation d'agrégats.

Deux modes d'agitation ont été testés :

- l'agitation par ultra-sons
- l'agitation manuelle.

L'agitation par U.S. a été effectuée avec 0,2 g de fibres dans 10 ml de soude à 6 % avec une fréquence de 28 000 périodes (puissance $>$ 150 W) pendant 1 et 10 mn, les résultats sont les suivants :

Temps en minutes	Volumes sédimentés en ml
0	6,7
1	5,7
10	4,6

En même temps que cette diminution de volume, il a été constaté une défibrillation des tronçons fibreux qui est variable avec la concentration de la solution de soude. C'est ainsi que R. HAGEGE a mis en évidence un maximum de défibrillation dans une solution de soude à 6 %. L'obtention de fibrilles lors de traitements ultra-soniques risquant de modifier le nombre de particules d'une concentration de soude à une autre, nous avons plus particulièrement retenu l'agitation manuelle , car elle

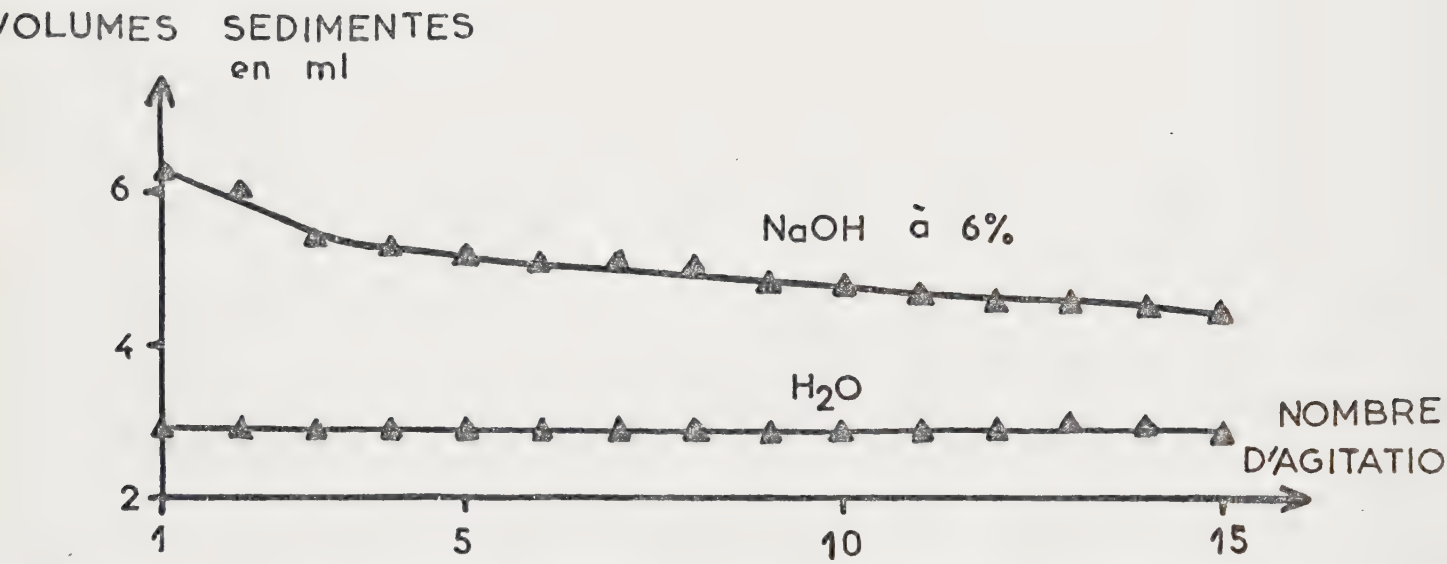


FIGURE 5 - Influence du nombre d'agitations sur le volume sédimenté.

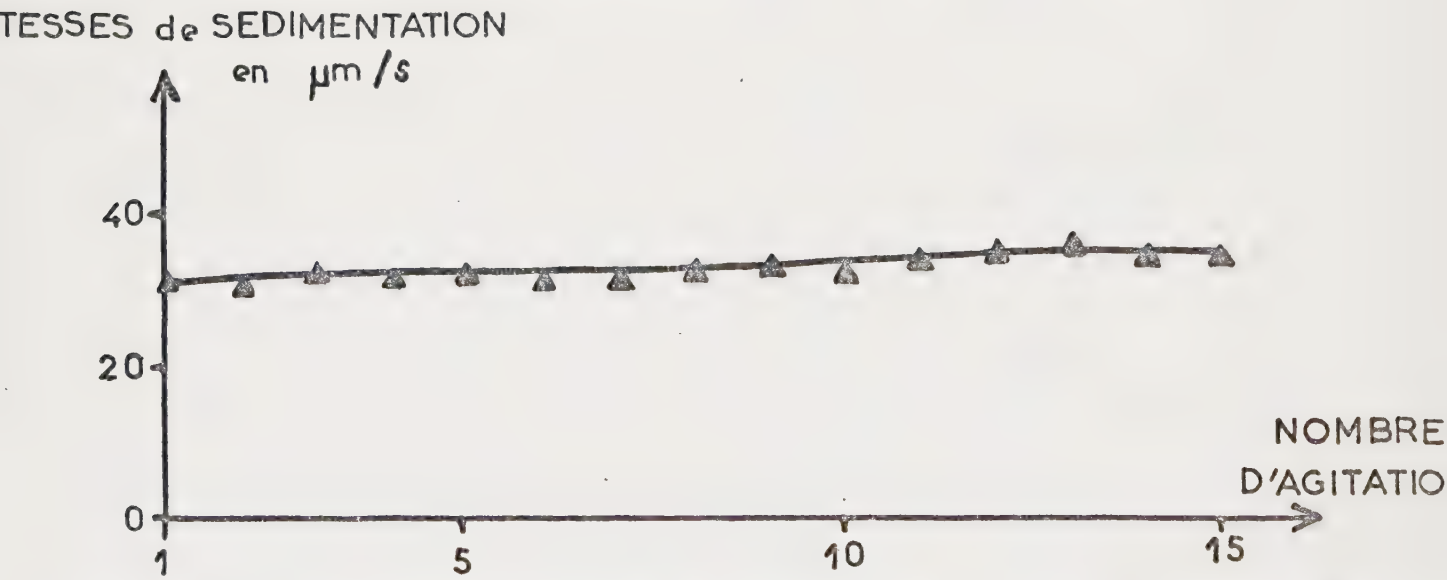


FIGURE 6 - Variation de la vitesse de sédimentation en fonction du nombre d'agitatio
dans NaOH à 6 %

est suffisante pour individualiser les particules et, de ce fait, séparer les agrégats susceptibles de s'être formés. Une précaution est, toutefois, à prendre : l'agitation doit se faire verticalement et sans mouvements de rotation qui perturberaient la chute des particules.

Pratiquement, nous avons agité verticalement les préparations durant 10 s à raison de 200 coups par mn.

c.3) - Influence du nombre d'agitations

Les particules ayant sédimenté, par agitation manuelle, nous les avons remises en suspension et laissées sédimenter de nouveau pour voir si le volume sédimenté demeurait constant.

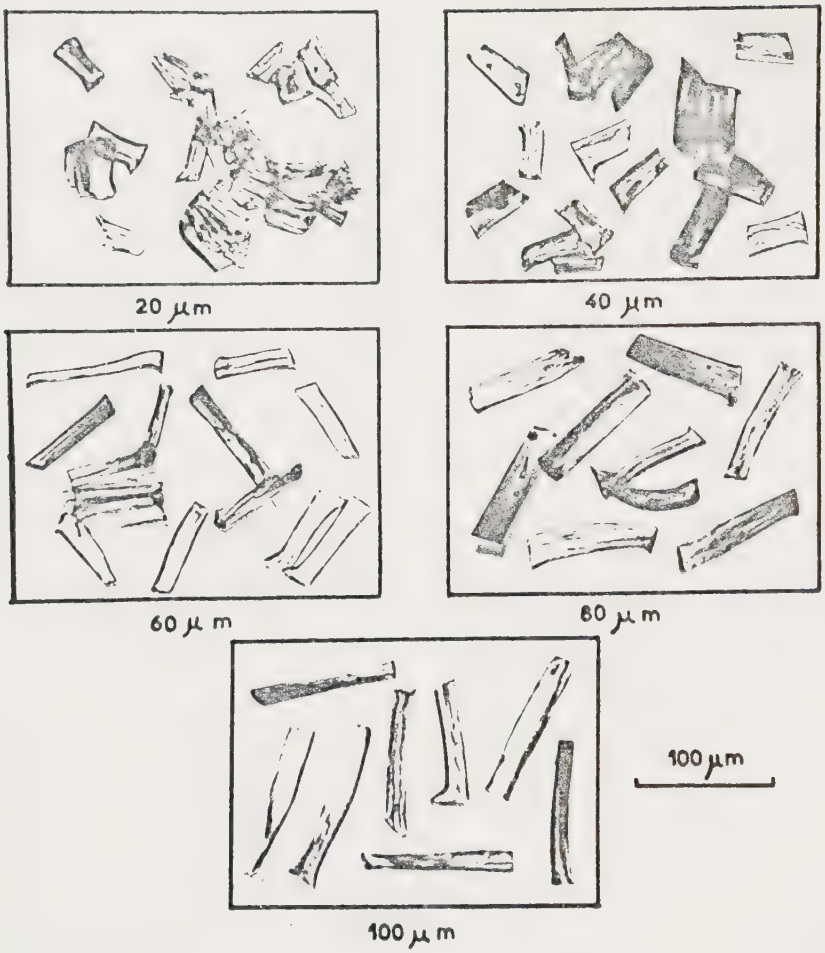
Les variations des volumes sédimentés dans l'eau et dans la soude à 6 % en fonction du nombre d'agitations figurent dans le graphe.5.

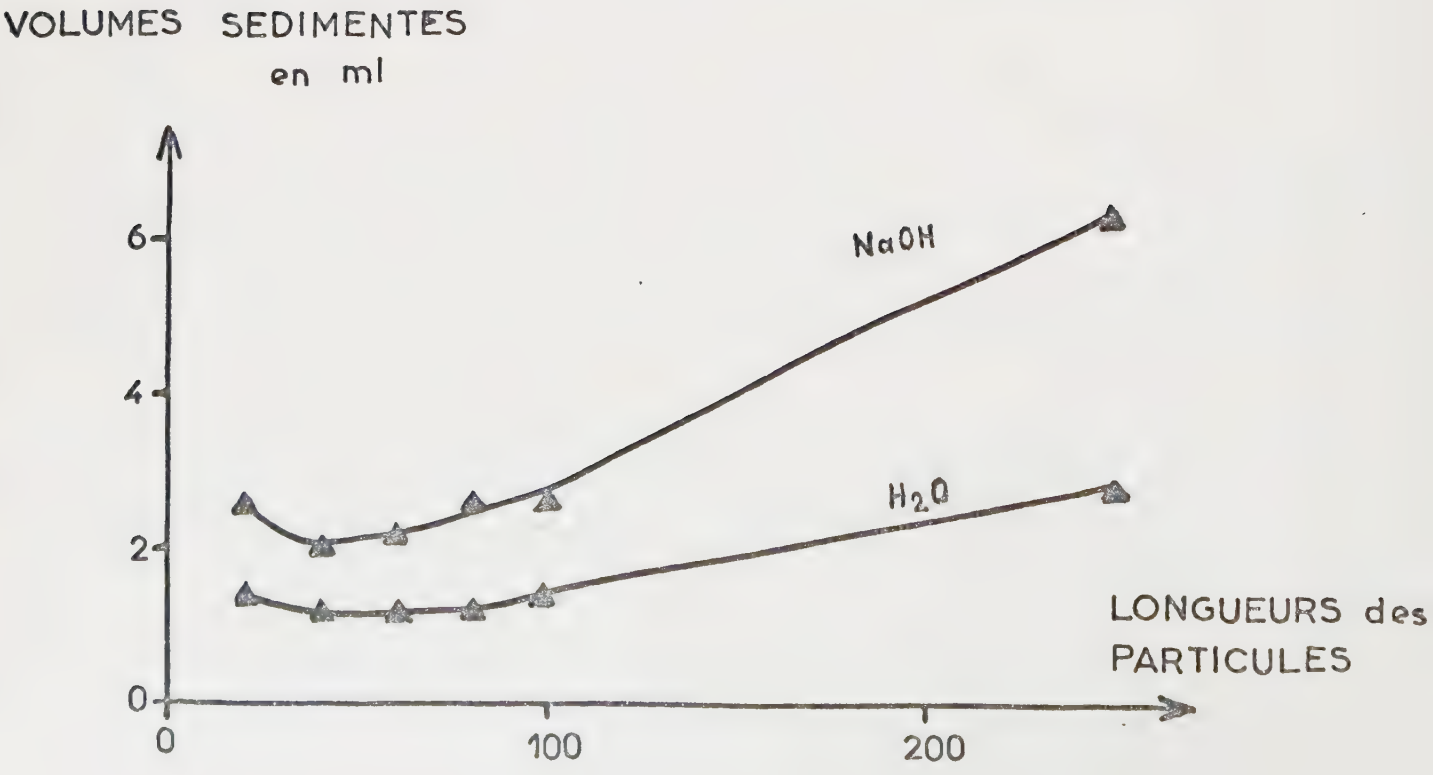
Au vu de ces résultats, on peut noter qu'une seule agitation est nécessaire dans le cas de l'eau. Le volume sédimenté diminuant dans la soude, nous avons mesuré les vitesses de sédimentation, qui comme nous le verrons ultérieurement sont fonction du taux de gonflement ; les vitesses étant constantes, comme le montre la Fig. 6, la diminution de volume sédimenté nous semble être due à une modification de l'état superficiel des particules, par vieillissement et agitation en milieu sodique.

En effet, D'ANS et JAEGER ont mis en évidence les quantités de cellulose dissoutes dans les solutions de soude et pour une concentration de 6 % (2) , 1 % de cellulose est dissous. Cette dissolution est faible, mais si elle s'opère à la superficie des particules, elle peut favoriser un meilleur arrangement des particules dans l'éprouvette et ainsi diminuer le volume sédimenté.

C'est pourquoi, dans tous les cas, pour obtenir des volumes sédimentés comparatifs d'une concentration de soude à l'autre, nous avons retenu une seule mise en suspension dans les conditions définies précédemment.

.../...


20 µm
40 µm
60 µm
80 µm
100 µm
100 µm


VOLUMES SEDIMENTES
en ml
6
4
2
0
0
100
200
NaOH
H2O
LONGUEURS des
PARTICULES

c.4 - Influence de la section des éprouvettes utilisées

Nous avons fait sédimenter des particules dans un volume de soude à 6 % constant et nous avons mesuré les volumes sédimentés et les vitesses de sédimentation.

Les résultats figurent dans le tableau suivant et font apparaître que les volumes et les vitesses sont sensiblement identiques quelle que soit la section de l'éprouvette utilisée.

Section des éprouvettes en cm^2	Volumes sédimentés en ml (*)	Vitesses de sédimentation en µm/s
1,85	21	9
3,92	20	11
5,26	20	9

(*) la masse de fibre qui a servi à cet essai a été de 1 g.

On peut donc conclure, en ce qui concerne le choix de l'éprouvette. Cette éprouvette sera celle qui a le minimum de section pour obtenir, pour un volume donné, le maximum de précision sur la mesure du volume sédimenté sans être cependant gêné par les phénomènes de capillarité.

Les résultats des vitesses nous montrent d'autre part, que l'effet de paroi est négligeable, lors de la chute des particules, dans le domaine de sections utilisées.

c.5 - Influence de la longueur des particules

Comme nous l'avons vu, les essais ont été effectués jusqu'à présent avec des particules de 250 µm de longueur. Grâce à l'obligeance et à l'appareil de MM.J.J. TRILLAT, LEGRAND et GERVAIS, (3 nous avons pu suivre l'influence de la longueur des particules sur le volume sédimenté.

Le microtome automatique nous a permis d'obtenir des particules de 20, 40, 60, 80 et 100 µm de longueur. Nous avons fait sédimenter 0,2 g de ces particules dans l'eau et la soude à 6 %. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant (fig. 7).

Comme nous pouvons le voir sur ce tableau, le volume sédimenté , pour un volume de particules constant, est très nettement influencé par la longueur des particules.

Ainsi, pour une masse donnée, nous aurons une meilleure précision du volume sédimenté avec une longueur importante qu'avec une faible longueur. Nous avons donc retenu des particules de 250 µ m de longueur.

c.6 - Conclusions des essais préliminaires

Tous ces essais nous ont permis d'établir les conditions expérimentales suivantes : une masse de fibres (0,2 g dans le cas des essais de statique) coupées à 250 µm de longueur est traitée pendant 1 h dans un bécher à la température de 20°C. Les particules sont alors agitées manuellement suivant conditions définies plus haut, soit pendant 10 s à raison de 200 coups par mn, puis on les laisse sédimenter dans une éprouvette de 10 ml, de section égale à 1,25 cm2. Nous avons mesuré, dans ces conditions, d'une part, les vitesses de sédimentation et d'autre part, les volumes sédimentés.

.../...

DETERMINATIONS DU TAUX DE GONFLEMENT

a) Etude de la dynamique de la suspension (4)

La suspension étudiée est composée d'un ensemble de particules, qui comme nous venons de le voir, ont, avant tout traitement, les dimensions suivantes : 250 µm de longueur et 14 µm de diamètre, et d'un volume de réactif de 10 ml.

A. FORTIER (5) définit les suspensions selon deux critères qui sont :

- le rapport en masse de la phase dispersée à la phase fluide
- les dimensions des particules.

Selon ces critères, nous sommes en présence d'une suspension de dispersoïdes.

Après agitation, cette suspension de dispersoïdes est abandonnée, au seul champ de la pesanteur; on observe alors deux types de chute qui sont caractérisés :

- le premier par la formation d'un front de sédimentation, qui constitue, pendant toute la chute des particules, une surface de séparation nette entre la phase dispersée et la phase fluide (fig. 8).. La vitesse de déplacement de ce front, nommée vitesse de sédimentation, est uniforme.

- le second type par une "diffusion" pendant toute la durée de l'expérience (fig. 9) . Le mouvement de la suspension, dans ce cas, est alors uniformément accéléré.

Ces deux types de cinétique ont été mis en évidence dans le même milieu, par simple variation de la concentration particulaire définie comme étant le nombre de particules par unité de volume.

.../...

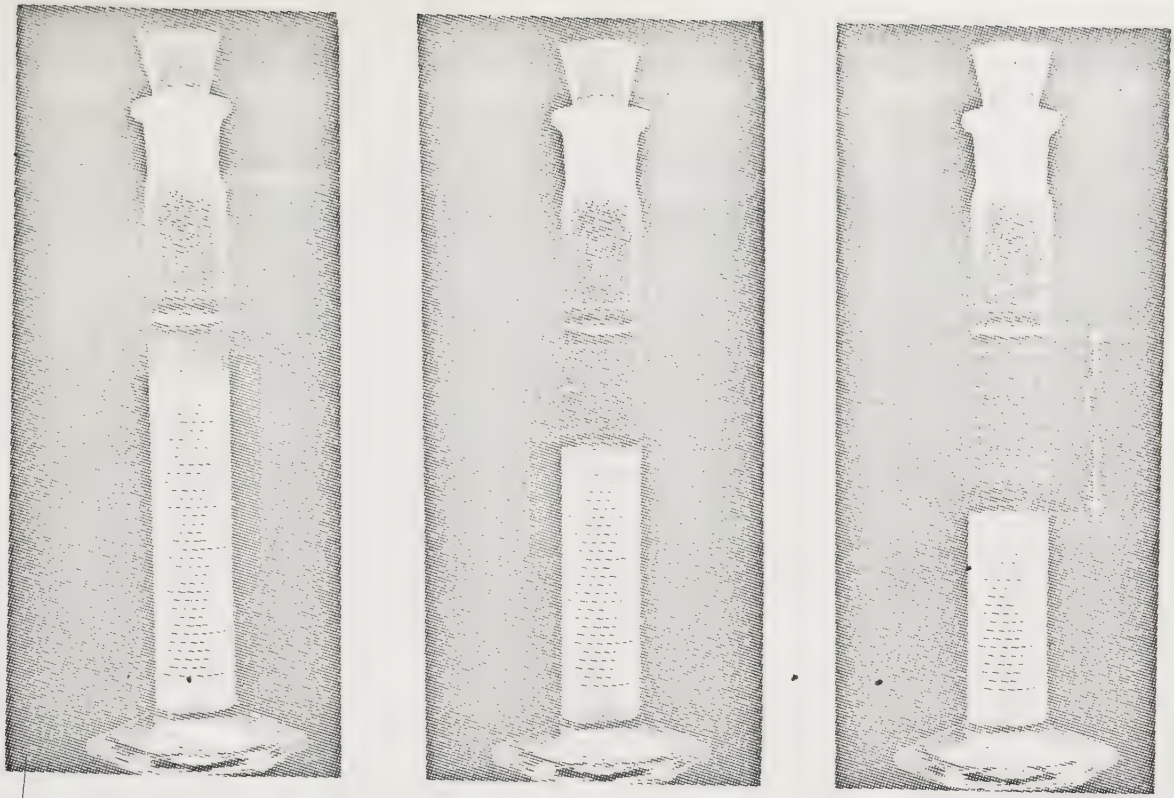


FIGURE 8 - Chutes de particules de cellulose selon un régime laminaire.

FIGURE 9 - Chutes de particules de cellulose avec une "diffusion" permanente des particules.

C'est ainsi que l'on obtient, pour des fortes concentrations particulaires, une chute des particules selon le premier régime, alors que pour des concentrations particulaires plus faibles, on observe une "diffusion" permanente des particules lors de la chute (fig. 10).

Le premier régime, du type laminaire, a été retenu, du fait de sa caractérisation par une vitesse uniforme. D'une manière expérimentale, il suffit, lorsque l'on n'obtient pas de front de sédimentation nette, d'augmenter la masse de particules ou de diminuer le volume dans lequel ces particules sédimentent.

Ces conditions étant réunies pour obtenir ainsi un régime laminaire, on note alors que la vitesse de sédimentation (u) croît linéairement avec la hauteur de chute (h)(fig. 11).

Cette vitesse de sédimentation dépend de nombreux paramètres, respectivement :

- ceux liés à la géométrie des éprouvettes : nous avons vu lors des essais d'orientation que dans le domaine de sections d'éprouvettes et des dimensions particulaires utilisées, l'effet de paroi était négligeable

- ceux caractéristiques de la solution : densité et viscosité

- ceux inhérents aux particules : nombre, masse, forme.

Les tronçons de fibres de coton ont une forme géométrique très complexe en raison de la configuration vrillée et de la forme de section en "haricot", ainsi que de la plasticité des particules, responsables de leurs déformations.

.../...

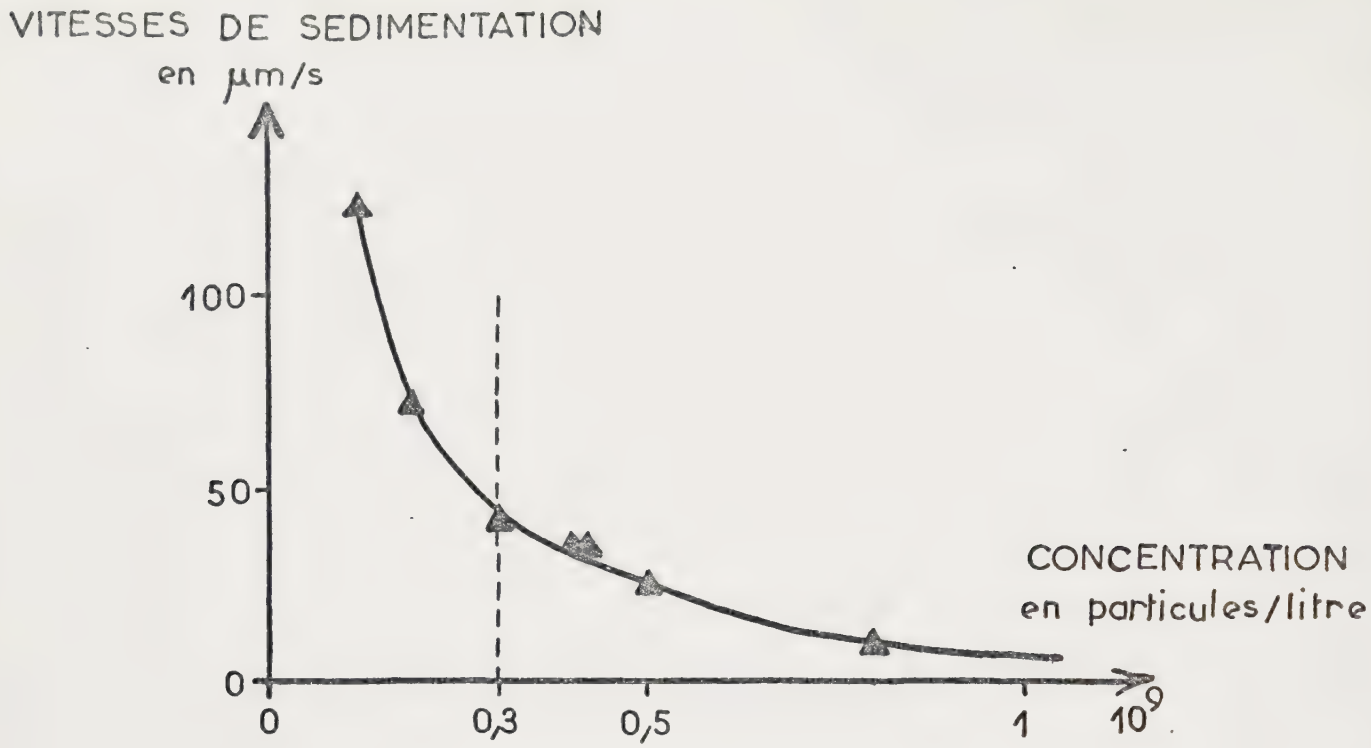


FIGURE IO - Influence de la concentration en particules par unité de volume sur la vitesse de sédimentation.

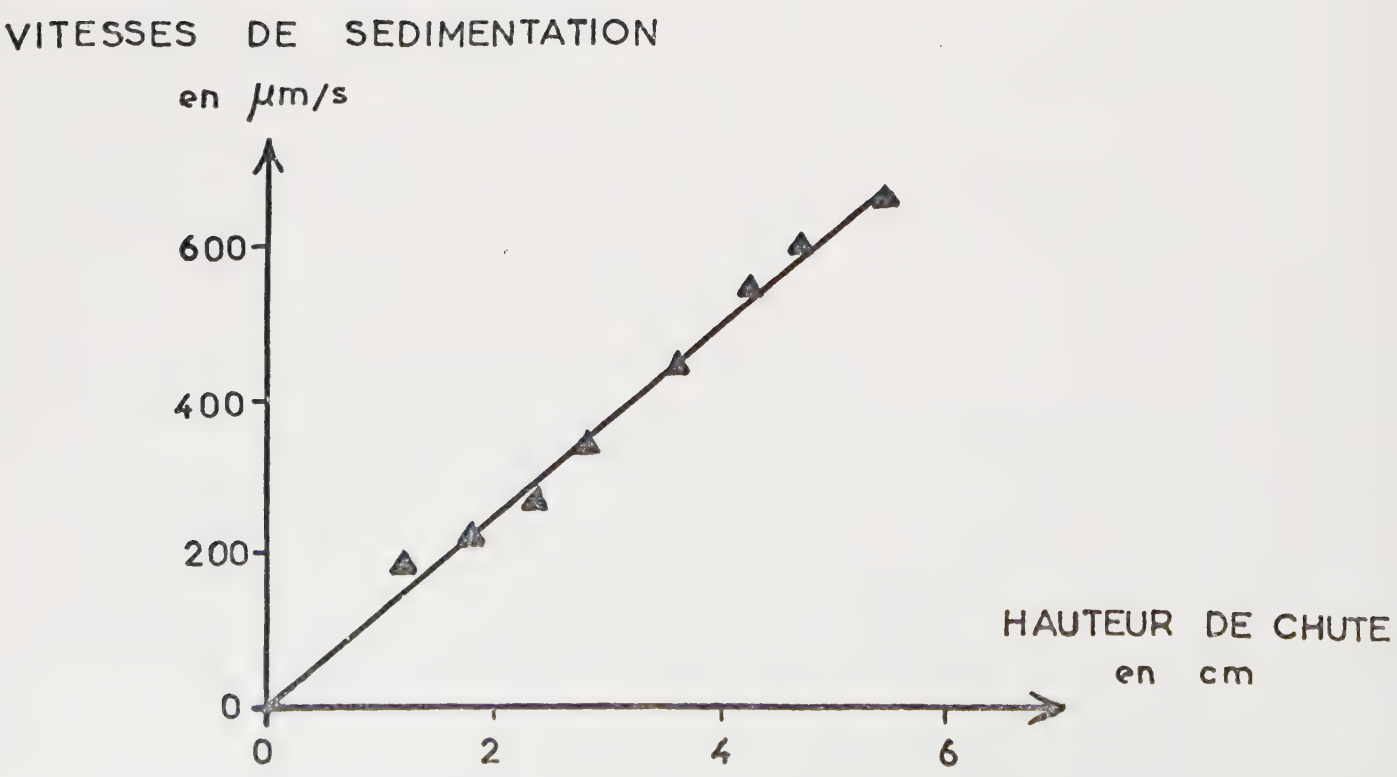


FIGURE II - Influence de la hauteur de chute de particules de cellulose sur la vitesse de sédimentation.

L'étude de l'incidence des variations de divers paramètres géométriques des fibres met en évidence le rôle prépondérant de la forme des particules, notamment le rapport longueur/diamètre pour lequel des facteurs de corrections ont été proposés par ISAACS et THODOS (6) pour le cas de particules cylindriques. C'est pourquoi, plutôt que de rechercher des termes correctifs, adaptés à chacun des cas étudiés, à introduire dans les équations classiques de la dynamique, nous avons préféré déterminer une formule empirique. Ceci a été fait, par référence, à l'étude de la sédimentation de particules de coton sec dans un solvant non polaire dont la sorption par la cellulose est très faible : le cyclohexane. Ces essais nous conduisent à relier les paramètres de la sédimentation et des particules suivant la formule expérimentale suivante :

$$m = \frac{k}{\left(\frac{\mu \eta}{Sh}\right)^{1/4}}$$

où μ est la vitesse exprimée en cm/s, η la viscosité du liquide en poises, S section de l'éprouvette en cm^2, h la hauteur de chute en cm (fig. 8) et m la masse de la particule, avec $k = 6.\ 10^{-9}$ déterminé au moyen de la mesure de la vitesse de sédimentation de 0,2 g de coton sec dans le cyclohexane.

b) Mesures :

Nous avons étudié les variations de vitesse de sédimentation dans les solutions aqueuses de soude, ce qui a nécessité les mesures des paramètres suivants :

b.1) Mesures des viscosités des solutions de soude :

Ces mesures ont été effectuées dans un tube viscosimétrique à la température de 20°C, par référence à l'eau, en utilisant la formule

$$\eta = \frac{t}{to}\ \eta_o$$

où η et η_o sont respectivement les viscosités de la solution de soude et de l'eau pure en centipoises, t et t_o, respectivement les temps d'écoulement pour la solution et pour l'eau pure en secondes (Fig. 9).

.../...

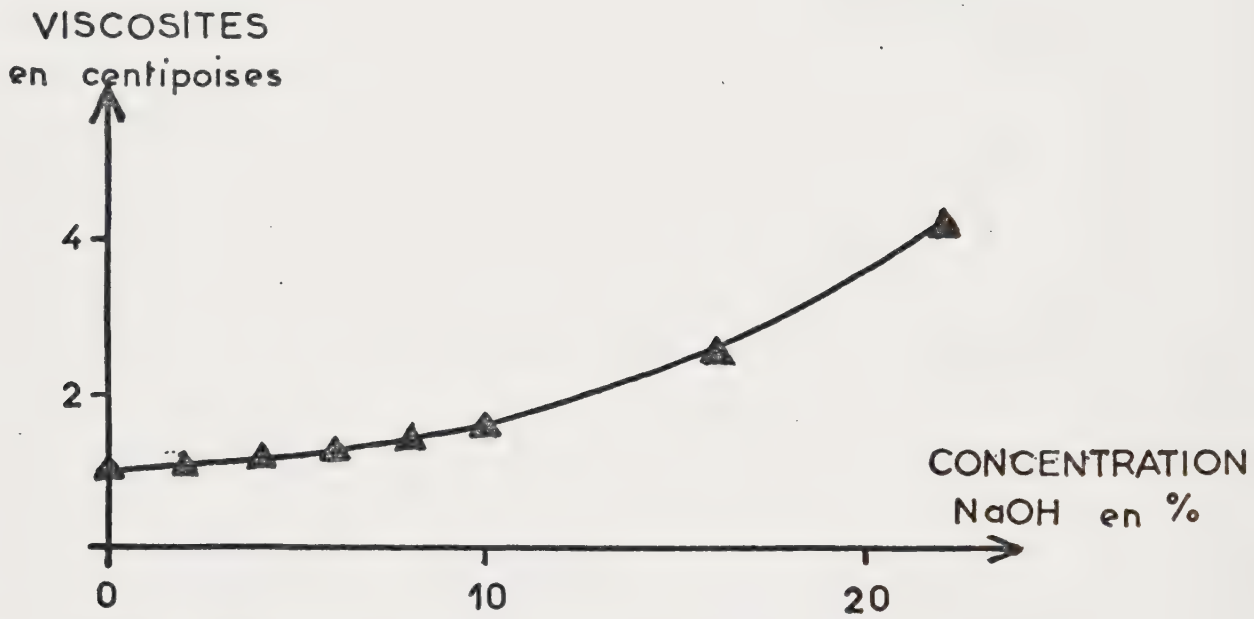


FIGURE 9 bis Variation des viscosités des solutions de NaOH en fonction de la concentration.

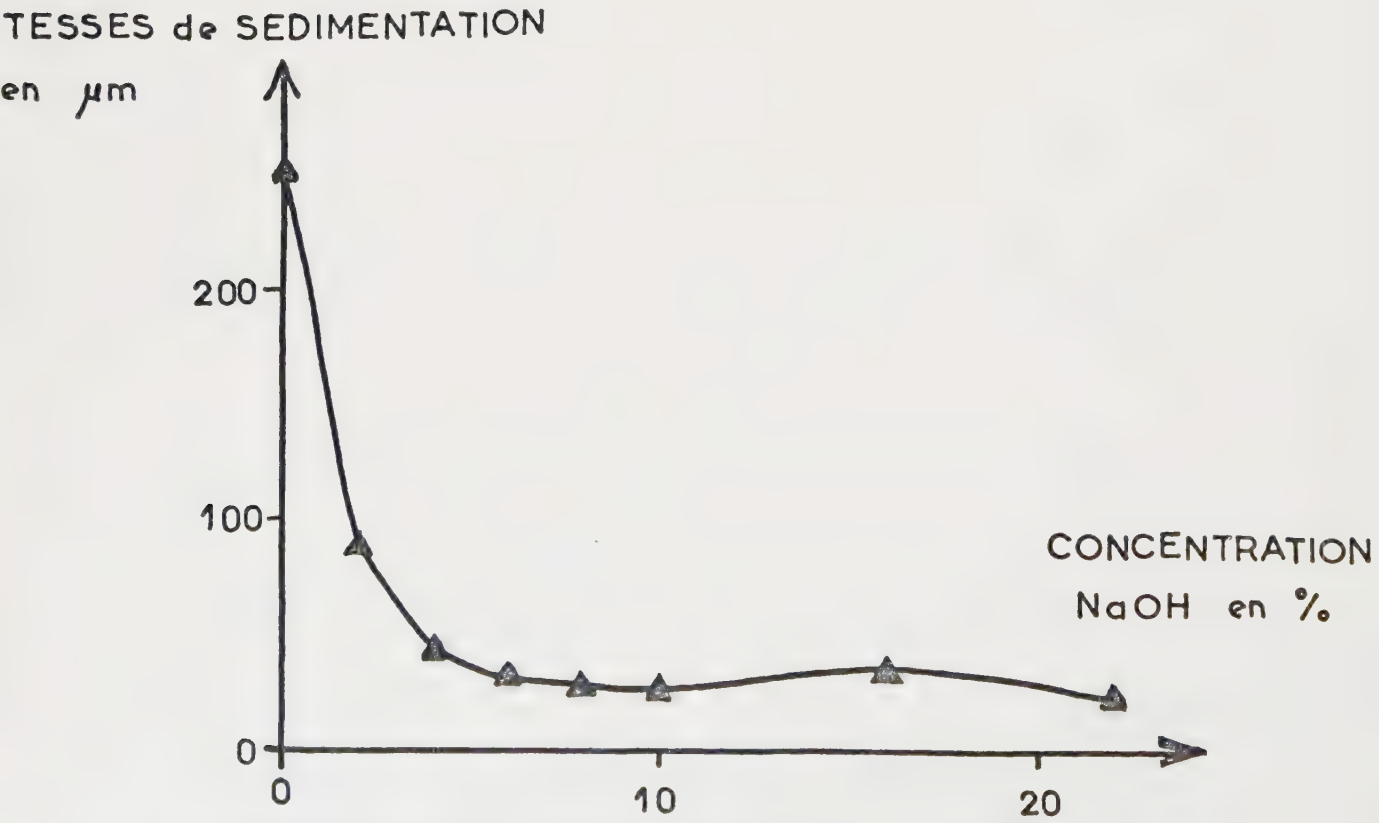


FIGURE IO bis Incidence de la concentration en NaOH sur la vitesse de sédimentation.

b.2) - Mesure de la densité de la cellulose native

Cette mesure a été faite par la méthode de flottaison; nous avons mis en suspension des particules de cellulose dans des liquides de densités comprises entre 1,46 et ,1,59 bien entendu inerte vis-à-vis de la cellulose et après 1 h, nous avons observé si les particules flottaient sur le liquide ou au contraire sédimentaient.

La densité de la cellulose du coton a été déterminée par voie graphique et est égale à 1,57, valeur relativement voisine de celles données dans la littérature (7).

b.3) - Mesures des vitesses de sédimentation

Nous avons mesuré les vitesses de sédimentation en utilisant une masse de 0,2 g de particules de coton blanchi, traité par l'eau et les solutions aqueuses de soude. Les résultats sont les suivants (fig. 10),

c) - Résultats et interprétations

c.1) - Détermination du taux de gonflement

A partir des vitesses de sédimentation mesurées, nous pouvons calculer la masse des particules dans l'eau et les solutions de soude, d'après la formule vue plus haut :

$$m = \frac{k}{\left(\frac{\mu\eta}{\delta h}\right)^{1/4}}$$

et déterminer le taux de gonflement en volume qui correspond à :

$$G\,\% = \frac{\frac{m - mo}{\rho}}{\frac{mo}{\rho_o}} \times 100$$

où :

$$G\,\%_{\text{par sédimentation}} = \frac{(m - mo)\ \rho_o}{mo\,\rho} \times 100$$

où m_o et ρ_o sont les masse et densité de la particule de cellulose avant traitement, m la masse de la particule gonflée en g et ρ la densité du milieu gonflant.

C'est ainsi que nous avons obtenu les variations du taux de gonflement de particules de coton en fonction de la concentration de solutions de soude (Fig. 11).

c.2) - Etude optique

Par ailleurs, le gonflement en volume des tronçons de fibres dans ces mêmes milieux réactifs a été déterminé à partir de mesures de longueur et de diamètre des particules modifiées, par mesure en microscopie optique à projection (fig. 11).

Ces tronçons de fibres mesurées avaient, avant d'opérer le traitement, une longueur initiale bien définie, grâce au microtome de MM. LEGRAND et GERVAIS (3).

Le volume de la particule est égal à =

$$V = \frac{\pi \bar{d}^2 \bar{l}}{4}$$

où V est exprimé en cm3, $\bar{d}$, diamètre moyen, et $\bar{l}$, longueur moyenne en cm.

De même que précédemment, on peut définir un taux de gonflement en volume :

$$G\%_{\text{par microscopie}} = \frac{V - Vo}{Vo} \times 100$$

où Vo est le volume de la particule de cellulose avant traitement.

c.3) - Corrélation

La comparaison des taux de gonflement obtenus par les deux méthodes, permet de noter que les résultats sont sensiblement identiques, les écarts devant provenir des imprécisions expérimentales de l'une et de l'autre méthodes.

En conclusion de ce chapitre, la méthode de sédimentation permet de mettre en évidence le taux de gonflement de tronçons de fibres dans un milieu réactif, par simple mesure de la vitesse de sédimentation.

.../...

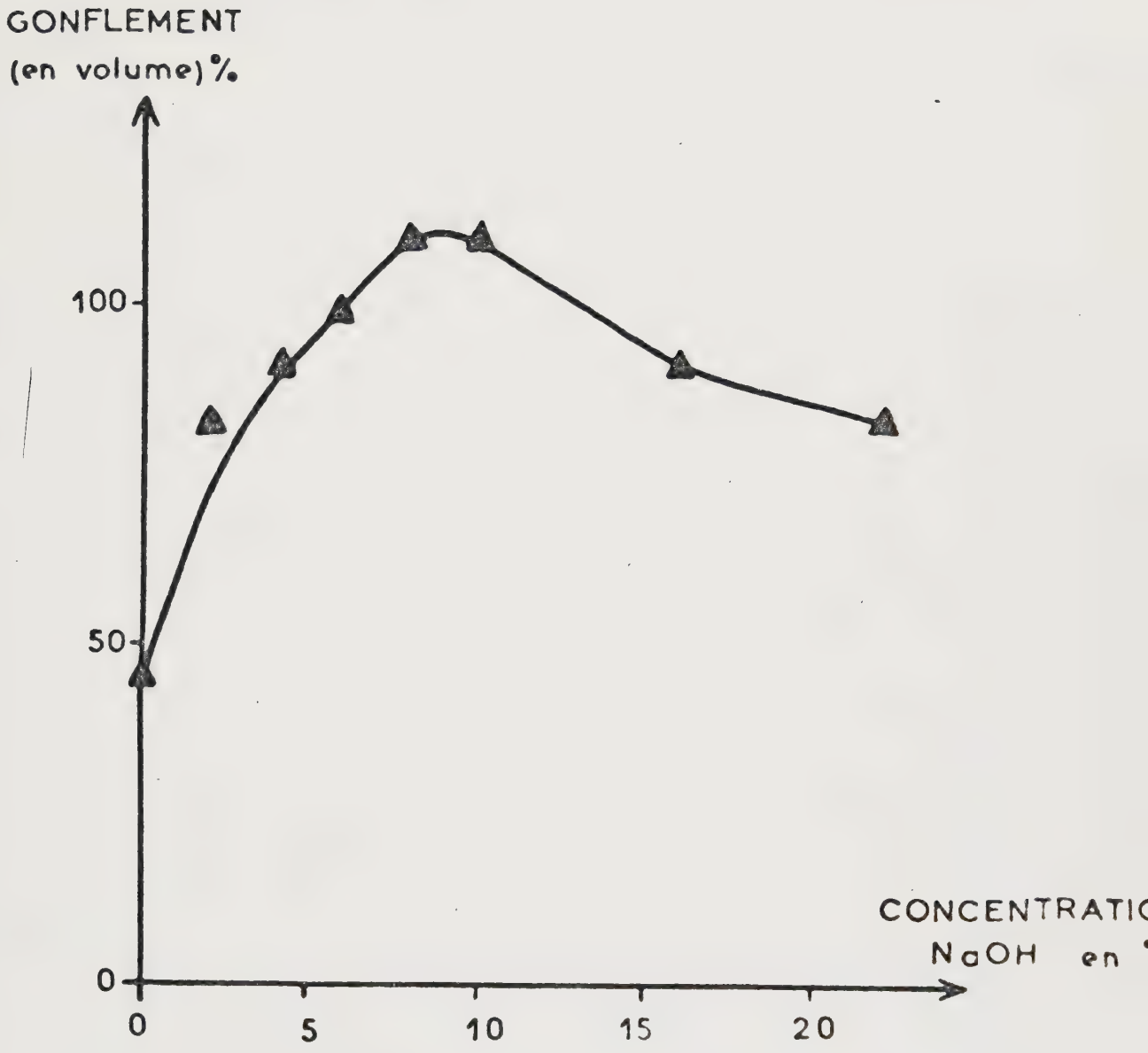


FIGURE II bis Variation du taux de gonflement, de tronçons de fibres de coton dans des solutions aqueuses de soude, déterminée à partir des cinétiques de sédimentation.

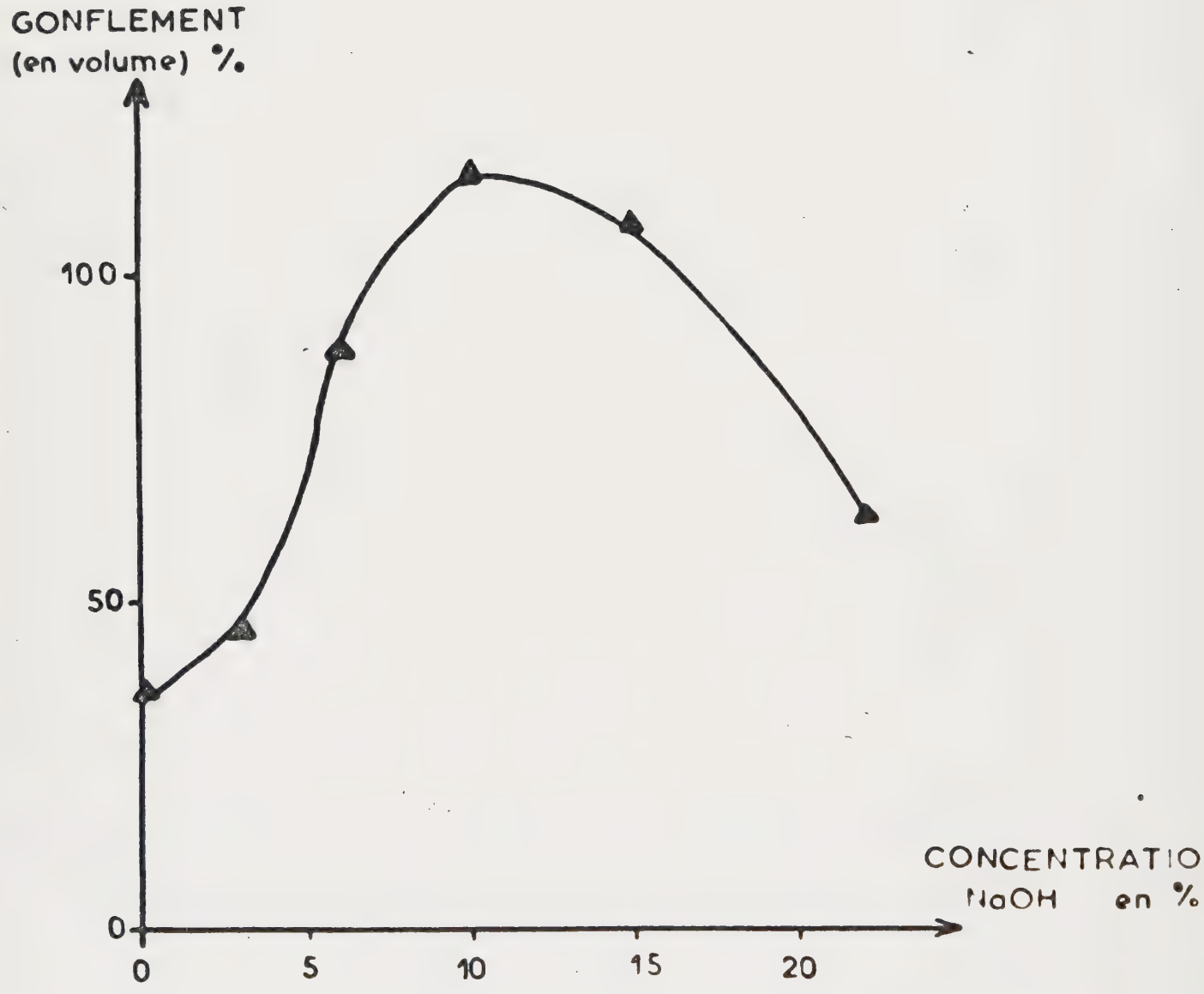


FIGURE II bis- Variation du taux de gonflement, de tronçons de fibres de coton dans des solutions aqueuses de soude, déterminée par mesures dimensionnelles à l'aide d'un microscope optique à projection.

ASPECT STATIQUE DU PHENOMENE

a) - Etude des conditions d'équilibre :

a.1) - Résultats en milieu sodique et après rinçage aqueux :

Après avoir sédimenté, les particules s'immobilisent et nous avons mesuré le volume d'équilibre ainsi réalisé, en fonction de la concentration des solutions aqueuses de soude.

Les résultats figurent dans le tableau suivant (fig. 12). Il convient de préciser que ces résultats portent sur une masse initiale de particules de 0,2 g (masse de cellulose conditionnée à 20°C et 65 % d'Humidité Relative) et qu'il n'est présenté que la moyenne des essais effectués.

Pour savoir si la variation du volume sédimenté, en fonction de la concentration de la soude, n'était pas due à des paramètres inhérents au liquide, tels que densité et viscosité, nous avons noté le volume sédimenté obtenu après rinçage à l'eau.

Ces rinçages à l'eau ont été opérés de la manière suivante: après avoir sédimenté dans la soude, les particules ont été essorées sur BÜCHNER, à l'aide d'une trompe à eau, puis lavées cinq fois à l'eau, ce qui constitue un cycle de rinçage . Les particules ont alors été remises en suspension dans l'eau et le volume sédimenté a été mesuré.

Plusieurs cycles de rinçage ont été nécessaires pour extraire la solution de soude ayant pénétré dans les particules ; c'est ainsi que pour obtenir, en fonction du nombre de cycles de rinçage, un volume sédimenté demeurant constant , 7 à 8 cycles ont été quelquefois nécessaires.

.../...

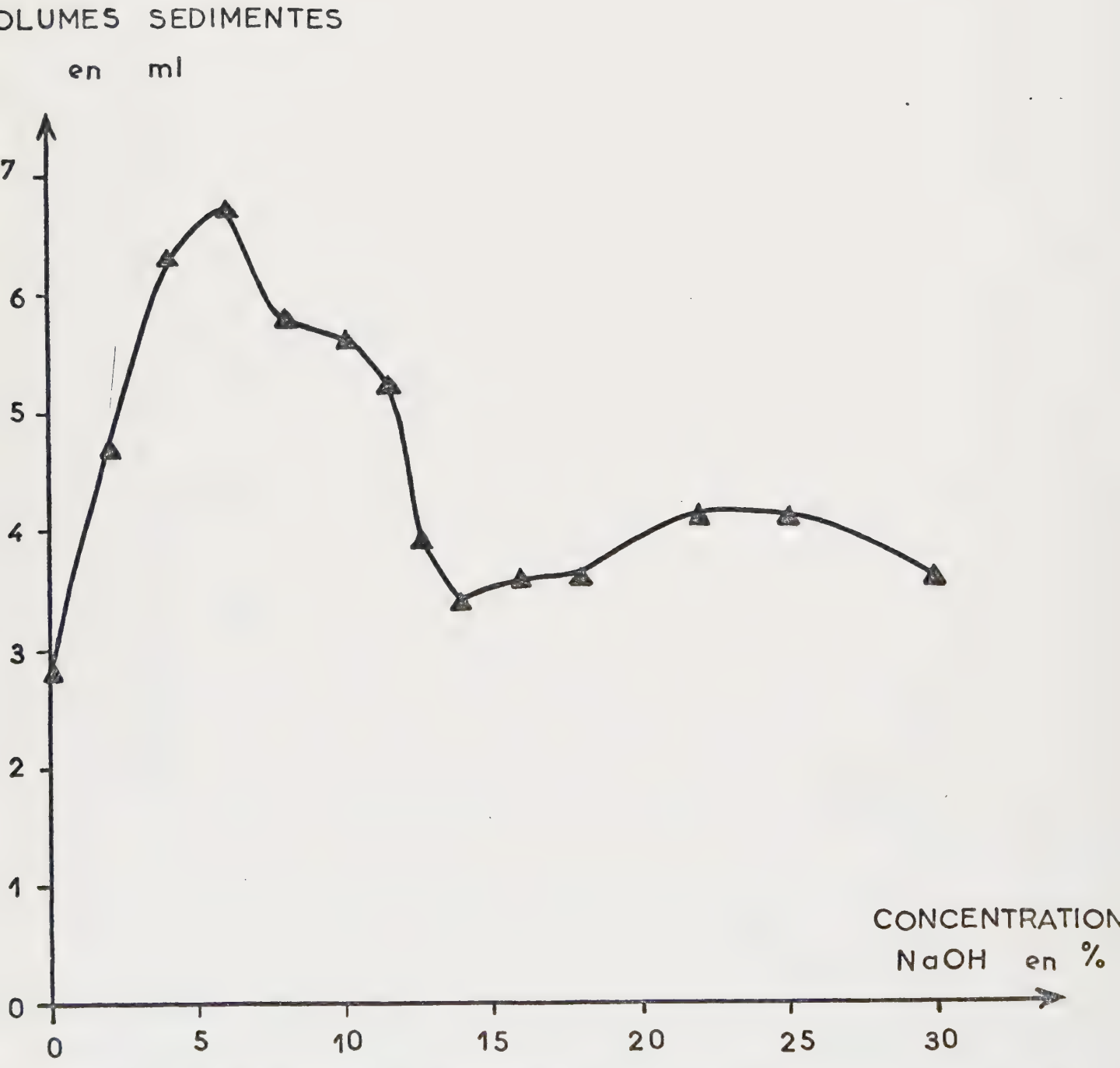


FIGURE I2- Variation du volume sédimenté en fonction de la concentration en NaOH

Les résultats figurent dans le tableau suivant (fig. 13 a et b) :

Concentrations NaOH en %	Volumes sédimentés en ml après chaque cycle de rinçage								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	2,7	2,7	2,8	2,8	2,9	2,8	2,8		
3,5	6	4,2	3,8	3,7	3,7	3,6	3,5	3,5	
6	6,7	4,2	3,8	3,6	3,6				
7,5	6,4	4,6	4,3	4	4	3,9	3,8		
9,6	5,8	4,5	3,9	3,8	3,6	3,6			
11,4	5,2	3,8	3,4	3,2	3,1	3,05	3	3	
15,4	3,7	3,8	3,2	3	2,8	2,8			
20,3	3,5	3,9	3,4	3,2	3,2				
25	4,1	4	3,8	3,6	3,4	3,2	3	2,8	2,8
30	3,6	3,6	3,2	3,2	3,1	3	3		

Au vu de ces résultats, il est à noter que les courbes variation de volume sédimentées en fonction du nombre de rinçages peuvent se diviser en deux types :

- celles dont le premier cycle de rinçage provoque une forte dé désorption de la soude ayant pénétré dans les fibres, c'est le cas pour des concentrations de soude de 0 à 15,4 %.

- celles où la désorption de la soude est beaucoup plus lente, c'est le cas des solutions de concentrations comprises entre 15,4 % et 30 %

Ces résultats semblent particulièrement intéressants, du fait qu'ils ne sont pas dus à des variations de viscosité de la solution. En effet, la diminution du volume sédimenté, lors du premier cycle de rinçage, est plus important dans le cas de NaOH à 11,4 % que dans le cas de la soude à 9,6 %, alors que comme nous l'avons vu dans le chapitre relatif à l'étude de la dynamique, les viscosités des solutions de soude sont continuellement croissantes en fonction de la concentration.

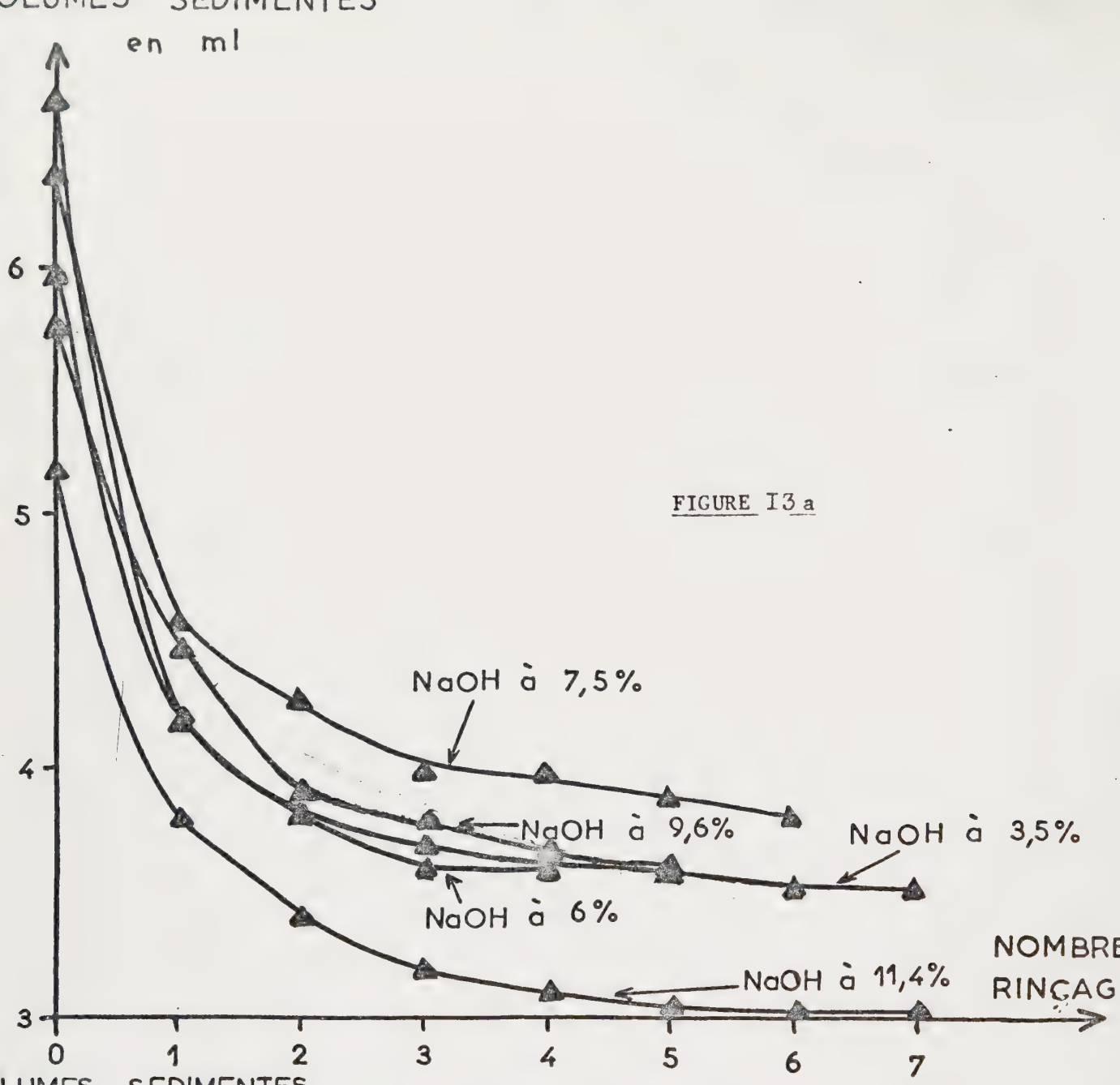


FIGURE I3 a

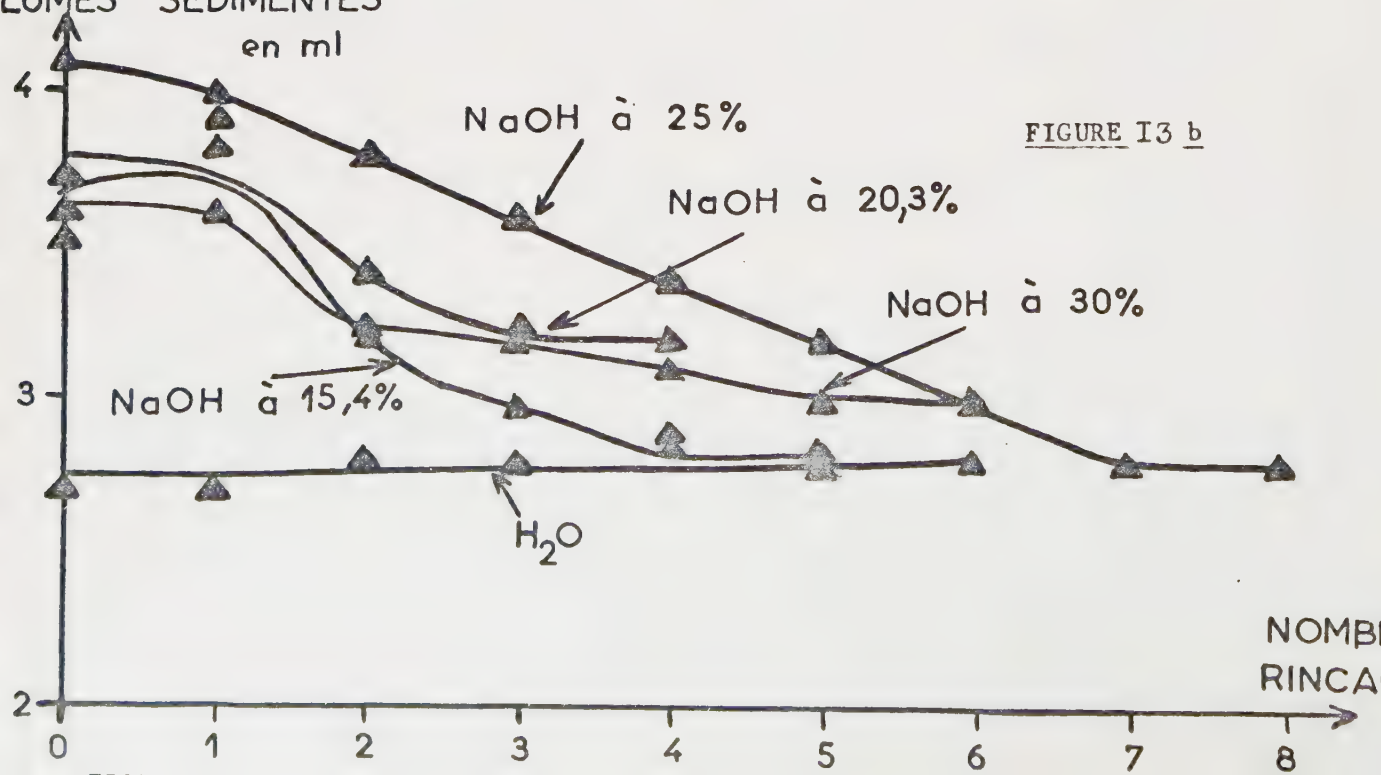


FIGURE I3 b

Il nous semble donc que ces résultats mettent en évidence la différence entre la sorption d'une solution de soude, phénomène purement physique et la formation de composés d'addition, comme l'a montré G. CHAMPETIER (8).

La désorption est particulièrement lente, lors de rinçages pour des concentrations de soude où G. CHAMPETIER a mis en évidence la formation de combinaisons définies qui sont, selon toute vraisemblance, plus difficilement rétrogradables par l'eau que le système cellulose-solution absorbée.

Au bout d'un nombre de rinçages variables d'une concentration de soude à une autre, nous obtenons un volume sédimenté qui devient stable. Les courbes représentant les variations de ce nouveau volume d'équilibre, en fonction de la concentration de soude, ayant servi au traitement initial, ont sensiblement la même allure qu'avant les cycles de rinçage, ce qui montre que le volume sédimenté observé n'est pas influencé par les viscosité ou densité du liquide, et donc met en évidence une variation de structure des particules (*).

a.2) - Etude optique :

Les volumes sédimentés, mettant en évidence une variation de structure, nous avons essayé de caractériser ces variations en mesurant les paramètres dimensionnels des particules : longueur et diamètre à l'aide d'un microscope à projection.

Les résultats de variations de diamètres des particules en fonction de la concentration des solutions de soude figurent ci-après (fig. 14) en rappelant que les particules initiales (à sec) ont un diamètre de 14 µm.

Sur ces particules, nous avons mesuré également les variations de longueur en fonction des mêmes concentrations de soude (fig. 15). La longueur moyenne des particules à sec était 127 µm.

Ces résultats nous montrent que les variations de diamètre sont en bon accord avec celles déterminées par HEUSER et BARTUNEK (9), CHAMPETIER (10), et plus récemment par WARWICKER (11).

.../...

(*) Remarque : Il est à noter que les essais effectués même pour des concentrations de force mercerisante correspondent à des échantillons maintenus dans un état humide.

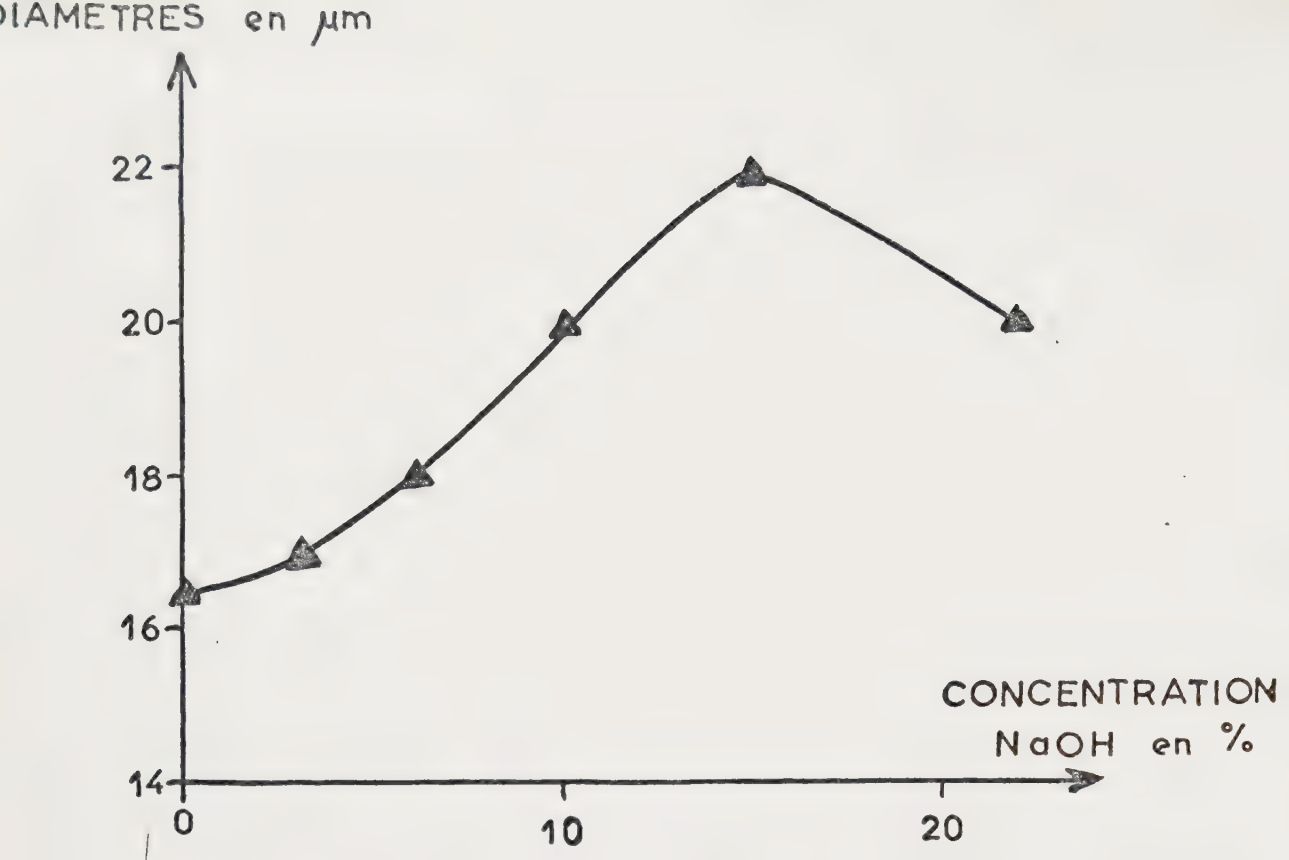


FIGURE I4 - Influence de la concentration de NaOH sur le diamètre des particules.

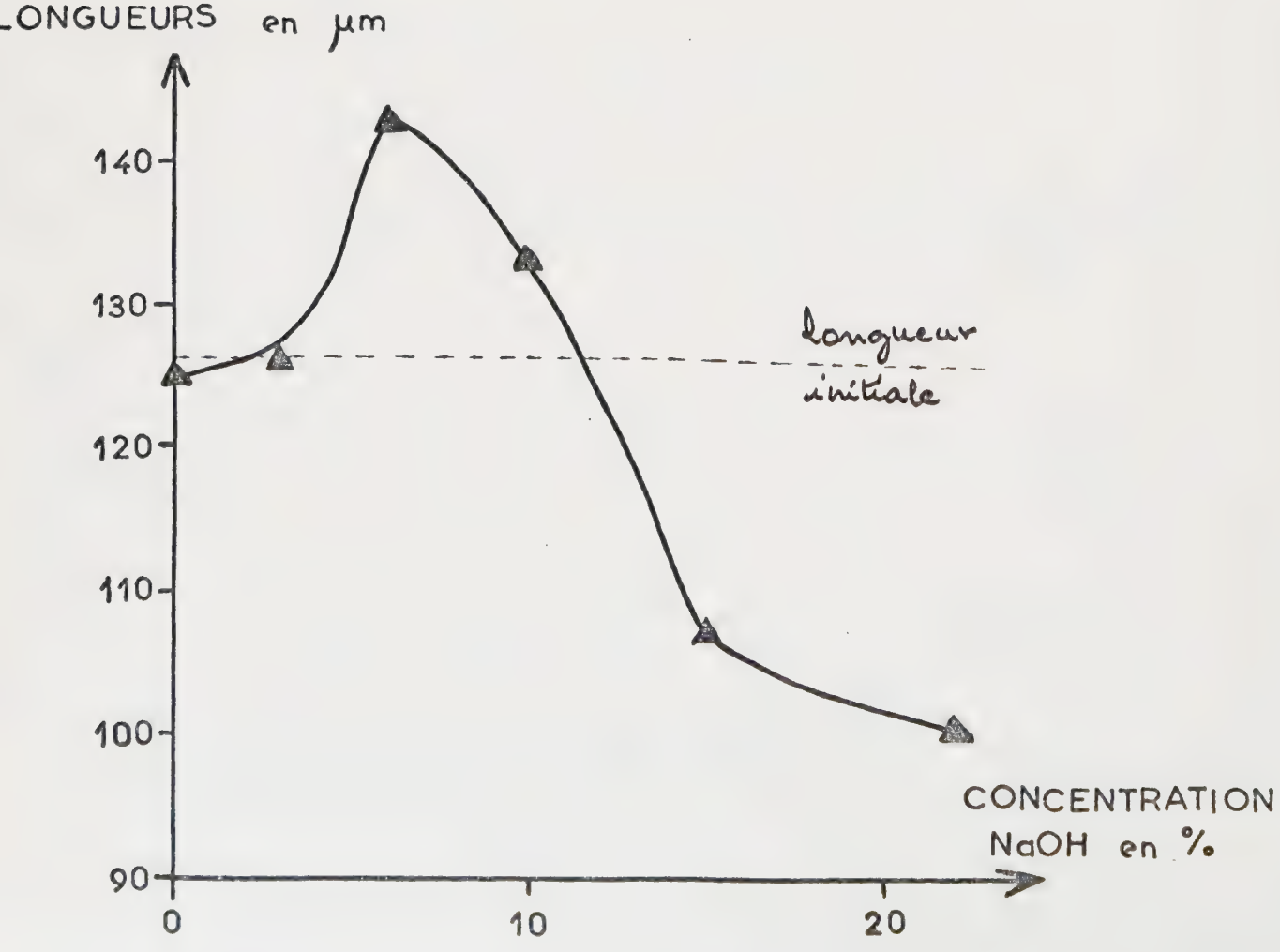


FIGURE I5 - Influence de la concentration en NaOH sur la longueur des particules.

Ils nous montrent également que le maximum d'allongement a lieu pour une concentration de soude voisine de 6 % et qu'il commence à se produire une rétraction pour une concentration de soude d'environ 12 %. Cette concentration correspond d'autre part aux premières modifications du réseau cristallin de la cellulose par formation de Cell. II, décelable après rinçage aqueux. Il nous semble donc qu'il existe une corrélation entre la rétraction et l'apparition de Cell. II.

a.3) - Interprétation

Les allures des courbes représentatives des variations de diamètre et de longueur en fonction de la concentration de soude montrent, en corrélation avec la variation des volumes sédimentés, que le paramètre essentiel mis en évidence lors de la sédimentation, est la variation de longueur (prépondérante par rapport aux variations de diamètre).

Les changements de "plasticité", accompagnant le traitement sodique compliquent l'interprétation des résultats, de sorte qu'il ne nous a pas paru possible de relier par une équation les variations dimensionnelles et celles du volume sédimenté.

En effet, dans certains milieux, l'élasticité, comme nous le verrons un peu plus loin, est faible alors que la longueur de la particule est également faible, ce qui inhibe un repliement de la particule, alors que dans d'autres milieux réactifs, on observe un comportement inverse: grande élasticité et allongement important. De ce fait, la longueur résultante de la particule peut être différente de la longueur "dépliée". Il est évident, que quelle que soit la longueur des particules : 100 μm, 250 μm ou 3 cm environ dans le cas d'une fibre de coton non coupée, la longueur est toujours très grande par rapport au diamètre (14 μm) : l'augmentation du rapport longueur/diamètre favorise essentiellement la déformabilité de la particule.

Quoi qu'il en soit, si le volume sédimenté ne nous permet pas d'obtenir une évaluation du gonflement, comme nous avions pu le faire à partir des cinétiques de sédimentation, le volume sédimenté, étant en relation avec les variations de paramètres dimensionnels : surtout la longueur et peu le diamètre, il est possible de se servir de cette méthode qui nous fournit, tout de même, des résultats qualitatifs mais comparatifs.

.../...

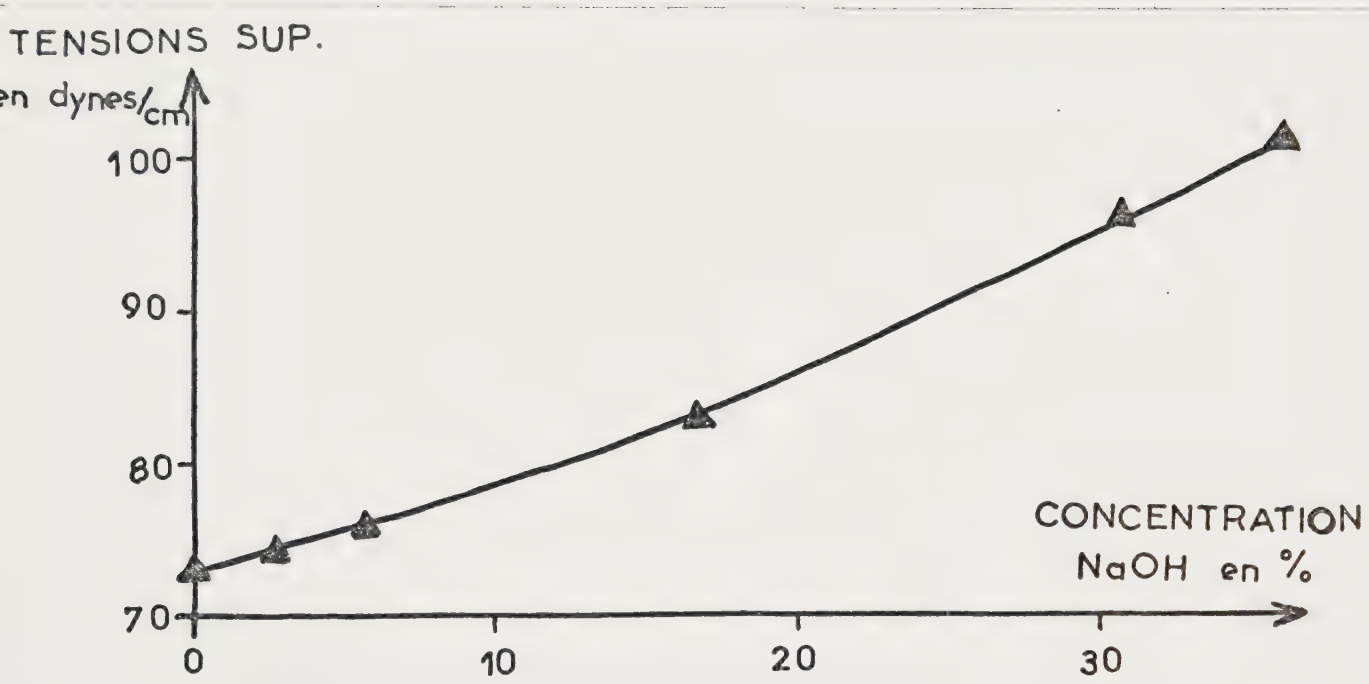


FIGURE I6 - Tensions superficielles des solutions de NaOH.

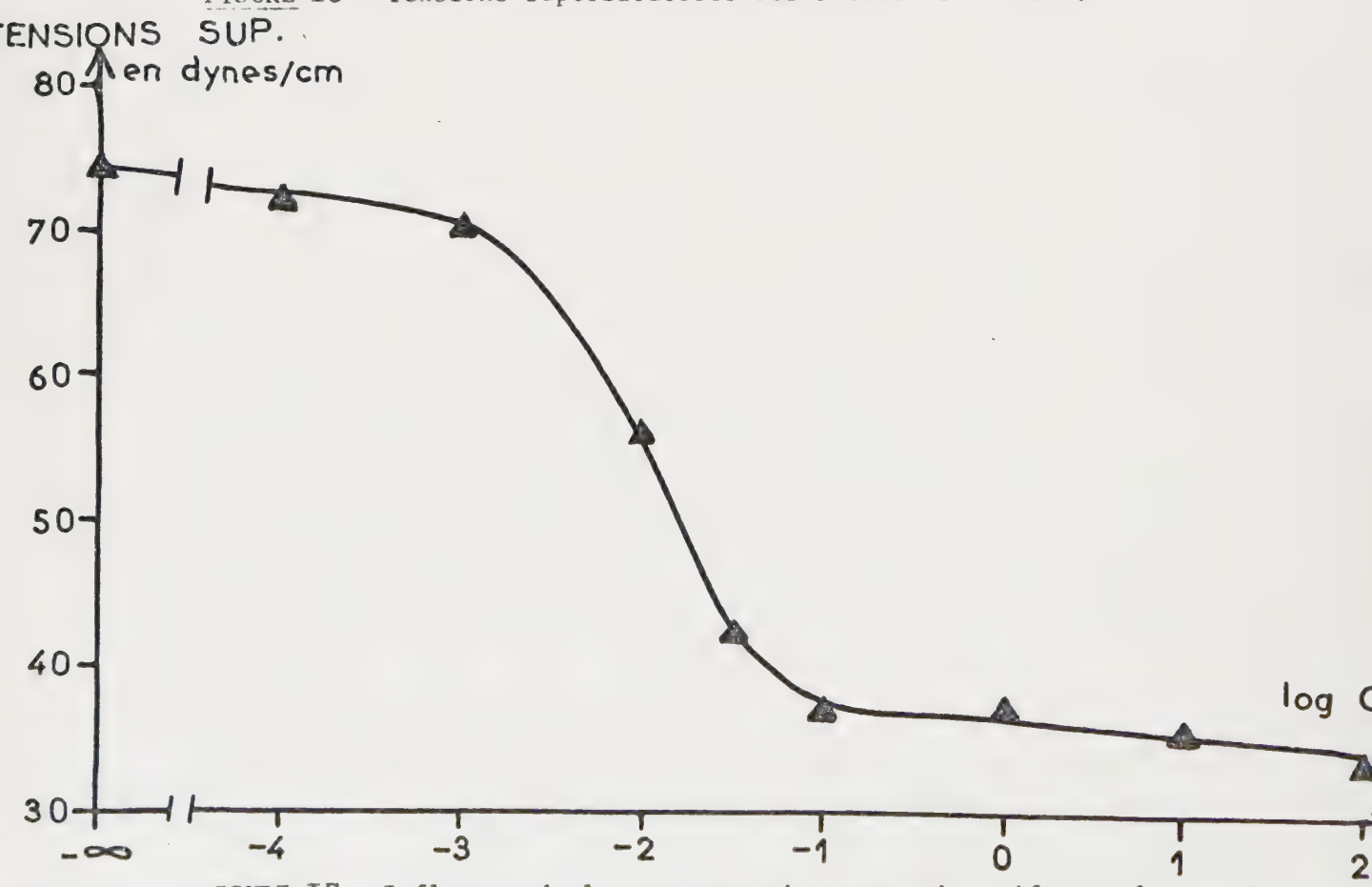


FIGURE I7 - Influence de la concentration en tensioactif sur la tension superficielle.

b) - Application de la méthode à l'étude de l'influence de certains paramètres

C'est ainsi que pour tenter de déterminer quelle était la nature du gonflement, nous avons mesuré les volumes sédimentés obtenus après traitement de particules de coton dans différents réactifs.

Ces réactifs nous permettent d'étudier l'influence des tensions superficielle et interfaciale, ainsi que des polarités des solides et liquides, qui sont d'une grande importance, comme l'ont montré les travaux du Pr. J.J. TRILLAT et de ses collaborateurs (12, 13, 14, 15, 16, 17).

b.1) - Influence de la tension superficielle

Pour étudier ce paramètre, nous avons utilisé des particules de coton blanchi, que nous avons traité et fait sédimenter dans les mélanges suivants :

- eau + tensio-actif à diverses concentrations
- NaOH à 6 % + tensio-actif à diverses concentrations.

La tension superficielle de la soude à 6 % (18) étant très proche (fig. 16) de celle de l'eau, les mêmes concentrations en tensio-actif que dans l'eau ont été utilisées.

C'est ainsi que nous avons obtenu les tensions superficielles suivantes (fig. 17) en ajoutant à l'eau des proportions croissantes de tensio-actif qui dans le cas présent est un aniomique du type alkyl aryl sulfonate de sodium (hexaryl).

Toutes ces mesures de tensions superficielles ont été effectuées avec le tensiomètre automatique LECOMTE DU NOÜY(19).

.../...

Les concentrations de tensio-actif retenues pour avoir une gamme assez large de tensions superficielles sont les suivantes :

- 0 - 0,001 et 0,1 %.

Les volumes sédimentés dans la soude à 6 % à différentes tensions superficielles sont identiques. De même, les volumes d'équilibre dans l'eau additionnée de quantités de tensio-actif sont identiques à ceux obtenus dans l'eau pure.

Il nous est donc possible de conclure que la tension superficielle n'intervient pas lors du gonflement en milieu sodique de coton blanchi.

b.2) Influence de la tension interfaciale particules-liquide :

Pour étudier ce point, nous avons fait sédimenter dans des liquides de tensions superficielles constantes : l'eau et la soude à 6 %, des particules à énergies superficielles variables.

C'est ainsi que nous avons testé des particules à haute et basse énergies superficielles. La haute énergie superficielle correspond, d'après DICKEROFF et SELL (20), à une tension supérieure à celle de l'eau, alors que la basse est inférieure à la tension superficielle de l'eau.

Pour obtenir ces solides à haute et basse énergies superficielles, nous nous sommes servis des caractéristiques de structure du coton.

Le coton écru est constitué essentiellement (21), d'une paroi secondaire cellulosique, d'une paroi primaire et d'une cuticule constituée de matières grasses saponifiables et insaponifiables.

En fonction des traitements, décrits dans le chapitre I, que l'on fait subir au coton écru, on peut éliminer :

- la cuticule cireuse par extraction aux solvants
- la paroi primaire par débouillissage alcalin et blanchiment,

et ainsi obtenir des particules plus ou moins mouillables.

/

Les volumes sédimentés, obtenus avec des particules de coton écru, extrait aux solvants, débouilli et blanchi, dans l'eau et la soude à 6 % figurent dans le tableau suivant :

Etat du coton	Volumes sédimentés en ml dans	
	H^2O	NaOH à 6 %
écru	(*)	1,6
extrait solvants	2,5	4,2
débouilli et blanchi	2,8	6,5

(*) Il ne nous a pas été possible de faire sédimenter le coton écru dans l'eau, la mouillabilité de la couche superficielle étant vraisemblablemer trop faible.

Cette mauvaise mouillabilité montre que l'énergie superficielle, due à l'interface couche cireuse-eau, serait inférieure à la tension superficielle de l'eau, alors que dans les deux autres cas : cotons extraits aux solvants et débouilli-blanchi, on serait en présence de solides à haute énergie superficielle.

Le volume sédimenté obtenu avec les particules de coton écru est identique à celui obtenu avec des particules de coton blanchi dans un liquide hydrophobe.

Ce résultat montre que, tant que des tendances identiques, entre le liquide et les particules solides tels :

- solide hydrophile + liquide hydrophile
- solide à couche superficielle hydrophobe + liquide lipophile

ne sont pas réunies, le volume sédimenté est constant, montrant ainsi qu'il n'y a pas pénétration de réactif dans les particules fibreuses.

.../...

D'après les résultats des volumes sédimentés obtenus avec des particules de cotons extraits aux solvants et débouilli-blanchi, il est possible d'apporter des précisions sur le rôle de la paroi primaire.

Les volumes sédimentés dans l'eau et dans la soude à 6 %, étant plus faibles lorsque cette paroi primaire est présente, mais, néanmoins, supérieurs à ceux obtenus avec du coton écru, il est possible de conclure que la paroi primaire laisse un libre accès aux réactifs, mais que son élasticité étant, selon toute vraisemblance limitée, l'expansion de la paroi secondaire est, de ce fait, moins importante.

b.3) Influence de la polarité :

Nous avons suivi les variations de volume sédimenté de particules de coton blanchi, en fonction de la constante diélectrique ($\mathcal{E}$) des réactifs utilisés.

Par ailleurs, la constante diélectrique du coton variant avec le taux de reprise d'humidité (22) (fig. 18), nous en avons choisi deux valeurs pour étudier simultanément l'influence des polarités du solide et du liquide. Les constantes diélectriques du coton ont été retenues en rapport avec les travaux de J.W. HEARLE (23, 24) et sont les suivantes pour une fréquence de 1 kc/s :

Taux de reprise d'humidité en %	Constante diélectrique
0	2,5
3	30

.../...

Les liquides dans lesquels nous avons fait sédimenter les tronçons de fibres ont des constantes diélectriques couvrant une gamme de $\varepsilon = 2$ dans le cas du cyclohexane à $\varepsilon = 109$ (25) pour la formamide.

Certains de ces liquides sont des liquides purs, d'autres des mélanges à deux constituants de façon à couvrir totalement la gamme précitée.

Les résultats des volumes sédimentés sont les suivants (fig. 19 et 20 :

Constantes diélectriques (et liquides utilisés)	Volumes sédimentés en ml pour : coton sec	coton conditionné
2 (cyclohexane)	1,4	2,7
8	1,5	1,8
15 (cyclohexanol)	1,6	1,7
24 (éthanol)	1,5	1,6
33 (méthanol)		2
35 (nitrobenzène)		2,1
37 (glycol)		2
43 (glycérol)	2,5	2,4
50 (formamide + cyclohexanol)	2,6	2,7
65 "	2,5	2,7
90 "	2,6	2,8
109 (formamide)	2,7	2,7

Les courbes obtenues dans les cas des cotons sec et conditionné, sont très voisines, excepté le cas du cyclohexane sur coton conditionné, où le volume sédimenté est vraisemblablement dû à une répulsion des particules, contenant de faibles quantités d'eau, dans un milieu anhydre et très peu polaire.

.../...

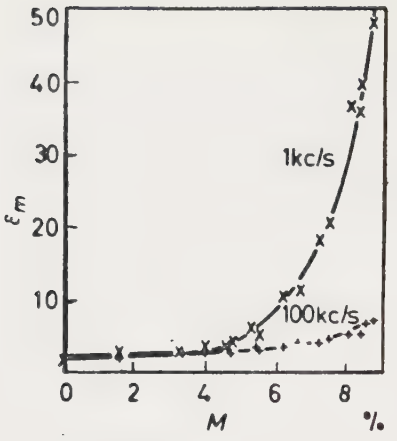


FIGURE I8 - Variation de la constante diélectrique du coton en fonction du taux de reprise d'humidité, d'après (70)

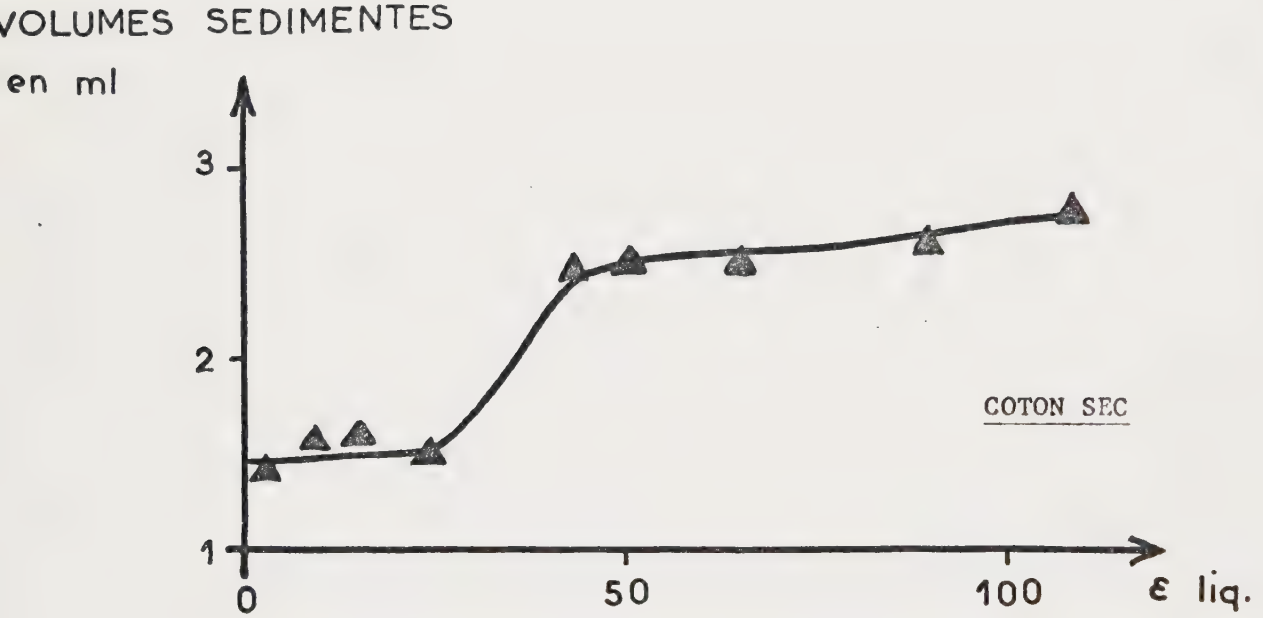


FIGURE I9 - Influence de la constante diélectrique des liquides sur le volume sédimenté.

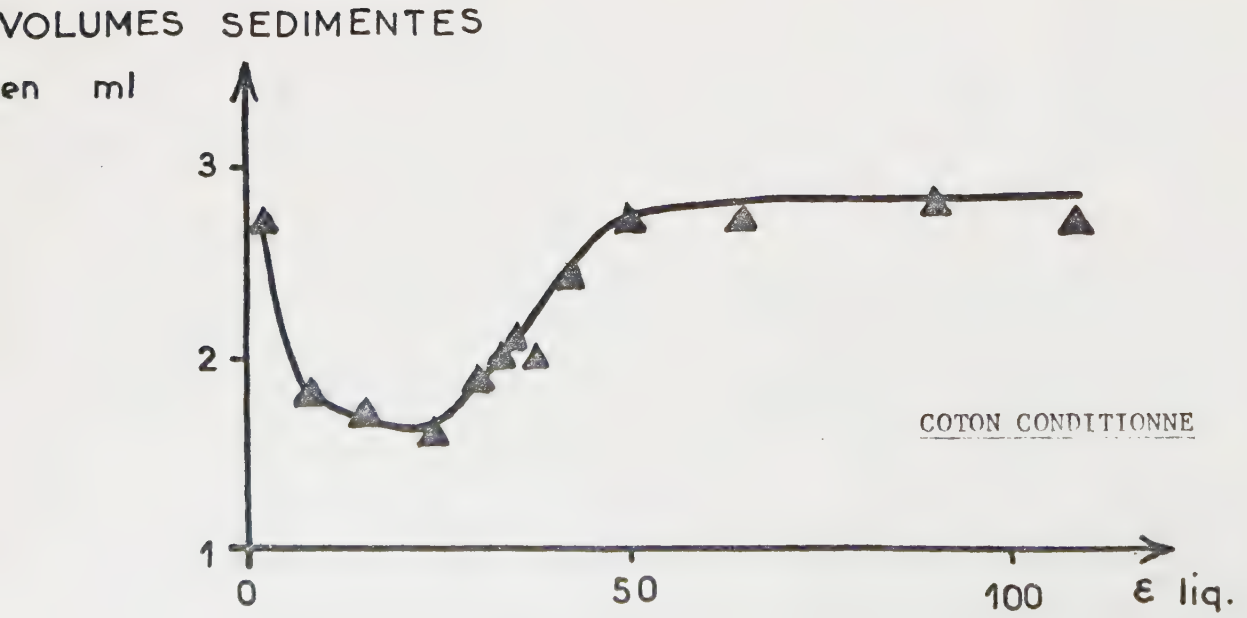


FIGURE 20 - Influence de la constante diélectrique des liquides sur le volume sédimenté.

Ces résultats peuvent être interprétés en considérant que les graphes obtenus se divisent en trois parties distinctes :

- de $\varepsilon = 0$ à $\varepsilon = 30$: zone dans laquelle le volume sédimenté est faible.

- de $\varepsilon = 30$ à $\varepsilon = 50$: zone intermédiaire, volume moyen

- de $\varepsilon = 50$ $\varepsilon = 109$: zone où le volume sédimenté est constant et égal à 2,7 - 2,8 ml.

La première zone est caractérisée par l'obtention d'un volume sédimenté de 1,4 à 1,6 ml, c'est-à-dire un volume identique au volume occupé par les particules dans l'air où $\varepsilon = 1$. D'autre part, la sorption en vapeurs saturantes (26) par le coton, des liquides testés dans cette zone est très faible.

Par contre, dans la troisième partie ($\varepsilon = 50$ à $\varepsilon = 109$), le volume sédimenté est stable et aux environs de 2,8 ml, ce qui correspond au volume sédimenté obtenu dans l'eau où $\varepsilon = 80$.

Comme nous l'avons montré, au moyen des mesures dimensionnelles, au microscope : dans le cas du gonflement aqueux, on observe un gonflement diamétral, alors que la longueur demeure pratiquement constante.

A l'aide de ces résultats, il est donc possible de conclure que le gonflement de la cellulose s'opère par rupture des liaisons latérales de type hydrogène et que cette rupture est causée par l'action de réactifs possédant un caractère polaire ($\varepsilon > 50$), c'est-à-dire de même nature que les liaisons à rompre.

Dans ce cas, pour des liquides de constantes diélectriques inférieures à 30, on n'aurait pas de sorption par la cellulose, donc ni rupture de liaisons latérales et en conséquence pas de gonflement

Pour des liquides de constantes diélectriques comprises entre 30 et 50, on obtiendrait un gonflement partiel, et pour des liquide de constantes diélectriques supérieures à 50, un gonflement identique à celui obtenu dans l'eau.

VARIATIONS DIMENSIONNELLES

a) Etude des variations de longueur d'un fil de coton sous l'influence de solutions de soude, à différentes tensions d'essai :

a.1) Historique :

Une étude portant sur les variations de longueur a été effectuée dès 1922 par WILLOWS, BARRATT et PARKER (27) à l'aide d'un appareil construit par l'un d'entre eux (28), mais ces variations de longueur en milieu sodique étaient examinées d'une part, sous une seule tension et d'autre part, sur fibres.

L'étude présente a été effectuée sur fil, pour obtenir des résultats statistiques avec un moins grand nombre de mesures et sous tensions variables.

a.2) Exposé de la technique utilisée

Pour mettre en évidence ces variations, nous avons utilisé une technique mise au point dans notre Laboratoire qui est la suivante : on prépare une échevette de longueur constante, en entourant un cylindre de diamètre connu avec un fil de coton ; un tour de cylindre étant fait, on ferme le cercle par un noeud en évitant toutes tension ou torsion du fil.

L'échevette ainsi réalisée est maintenue dans le dispositif (fig. 21), à l'une de ses extrémités par un crochet fixe, et à l'autre par un crochet et un fil d'acier souple permettant, grâce à un système de poulie, la transmission de la tension.

Le récipient est alors rempli de la solution de traitement, qui est thermostatée à 20°C, puis l'on suit les variations de longueur de l'échevette : allongement ou rétraction.

Le mouvement correspondant à la variation de longueur est transmis à l'aide du fil d'acier et des poulies. On peut suivre ce mouvement grâce à un miroir plan fixé sur une des poulies : le rayon réfléchi d'un projecteur dévie en fonction de la rotation de la poulie et ce déplacement, capté par une suiveur de spot, est enregistré.

.../...

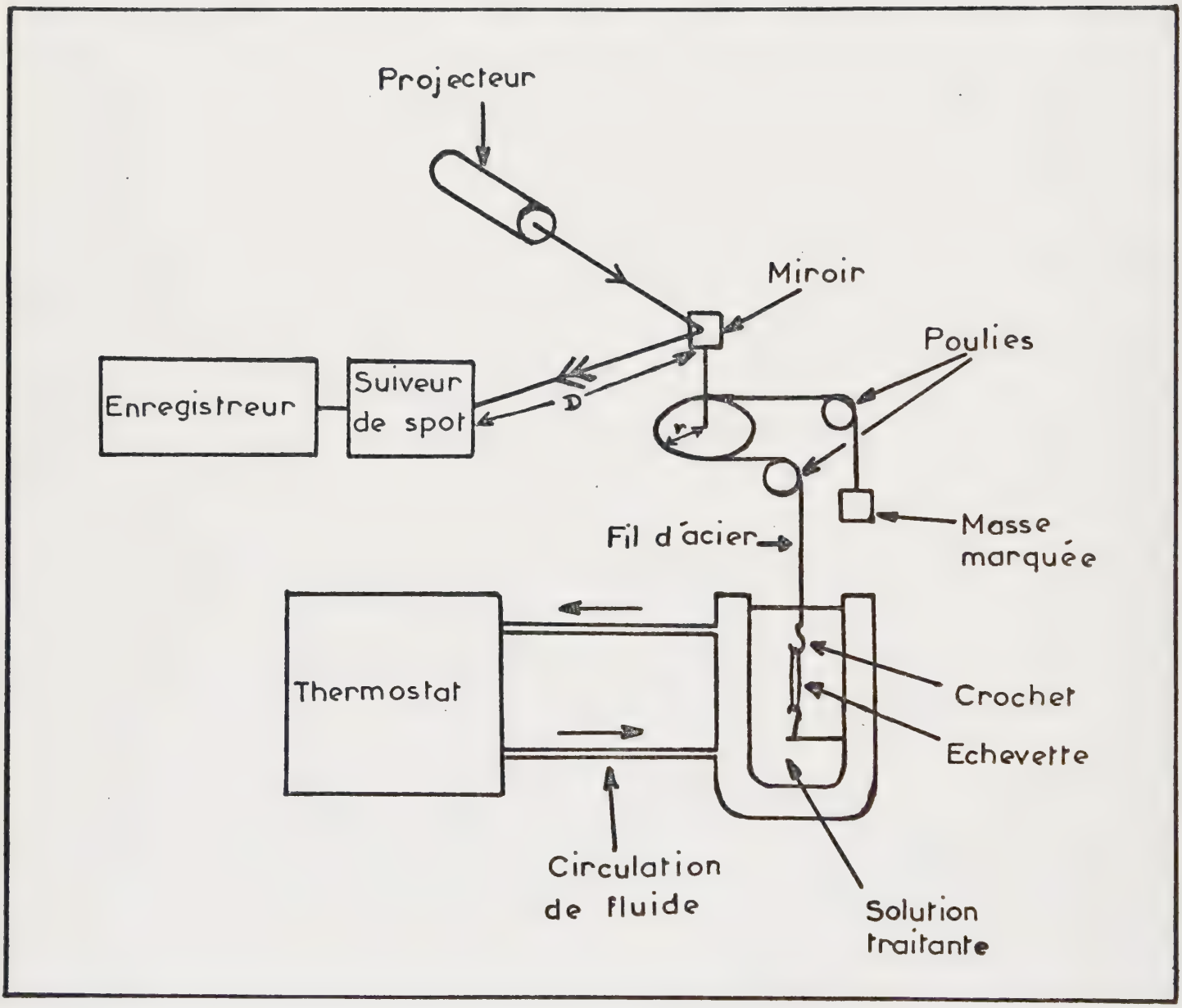


FIGURE 21 - Dispositif expérimental pour mesurer les variations de longueur de fils

a.3) Expression des résultats

Les courbes enregistrées d'allongement ou de rétraction en fonction du temps nous permettent d'obtenir la variation de la longueur de l'échevette selon le calcul suivant :

soit r le rayon de la poulie, et D la distance miroir-cellule du suiveur de spot. Lorsque le miroir tourne d'un angle $d\alpha$, la longueur correspondante de l'échantillon varie de α r. Or, de par la méthode de POGGENDORF, à une rotation α du miroir correspond une rotation 2 α du rayon réfléchi, c'est-à-dire - 2 α étant un angle petit - à un déplacement 2 α D.

Le facteur de grandissement est donc :

$$G = \frac{2\ \alpha\ D}{\alpha r} = \frac{2\ D}{r}$$

La variation de longueur exprimée en % sera donc égale à :

$$1\ \% = \frac{A \times 100}{lo \times G}$$

où :
A est la mesure de l'allongement sur la courbe enregistrée exprimée en cm, lo la longueur initiale de l'échevette et G le facteur de grandissement.

Expérimentalement r = 3,26 cm, D = 111 cm, de ce fait, G = 68 et lo = 4,7 cm, ce qui nous conduit à la formule :

$$1\ \% = \frac{A \times 100}{4,7 \times 68} = A \times 0,32$$

b) Résultats et interprétations :

Nous avons utilisé un fil de coton peigné dont les caractéristiques sont les suivantes :

- titre : 27 tex
- coefficient de torsion : 105
- allongement à la rupture : 6 %) sur dynamomètre
- tenacité : 13,3 g/tex) INSTRON

.../...

Sur les courbes traction-allongement, il est possible, en traçant la première tangente à la courbe de mettre en évidence la zone d'élasticité réversible dite zone de HOOK. Tous nos essais ont été effectués dans cette zone.

Avant de mesurer les allongements ou rétractions dans les solutions aqueuses de soude, nous avons déterminé les allongements du fil pour les tensions que nous avons utilisées, de sorte que les résultats seront tous déterminés par référence à la longueur du fil sans tension et dans l'air ambiant.

Nous avons mesuré les variations de longueur en fonction de la concentration des solutions de soude et pour chaque concentration, en fonction de la tension exercée sur le fil. Les résultats sont les suivants (fig. 22) :

Concentrations NaOH en %	Allongements en % pour des tensions exercées sur le fil, en g/tex, de :			
	0,46	0,92	1,36	1,85
0	1,04	2,31	3,50	4,29
3		2,43	3,41	4,62
6	1,04	2,70	3,80	4,77
10		2,34	4,16	4,95
12		1,65	3,65	4,56
15		1,16	2,72	3,79
18		0,90	2,33	3,30
23	-3,16(*)	0,09	1,72	3,33
40	0,47	0,96	1,49	

(*) Cette valeur négative indique qu'il s'agit d'une rétraction et non plus d'un allongement.

Ces résultats peuvent être scindés en deux parties :

- la première est la variation de longueur en fonction de la concentration de soude et pour différentes tensions (fig. 23)). Ces graphes montrent que le maximum de ces courbes est déplacé vers des concentrations de soude croissantes lorsque la tension croît, c'est ainsi que le maximum est situé à 6 % lorsque la tension est nulle et atteint 10 % pour une tension de 1,85 g/tex.

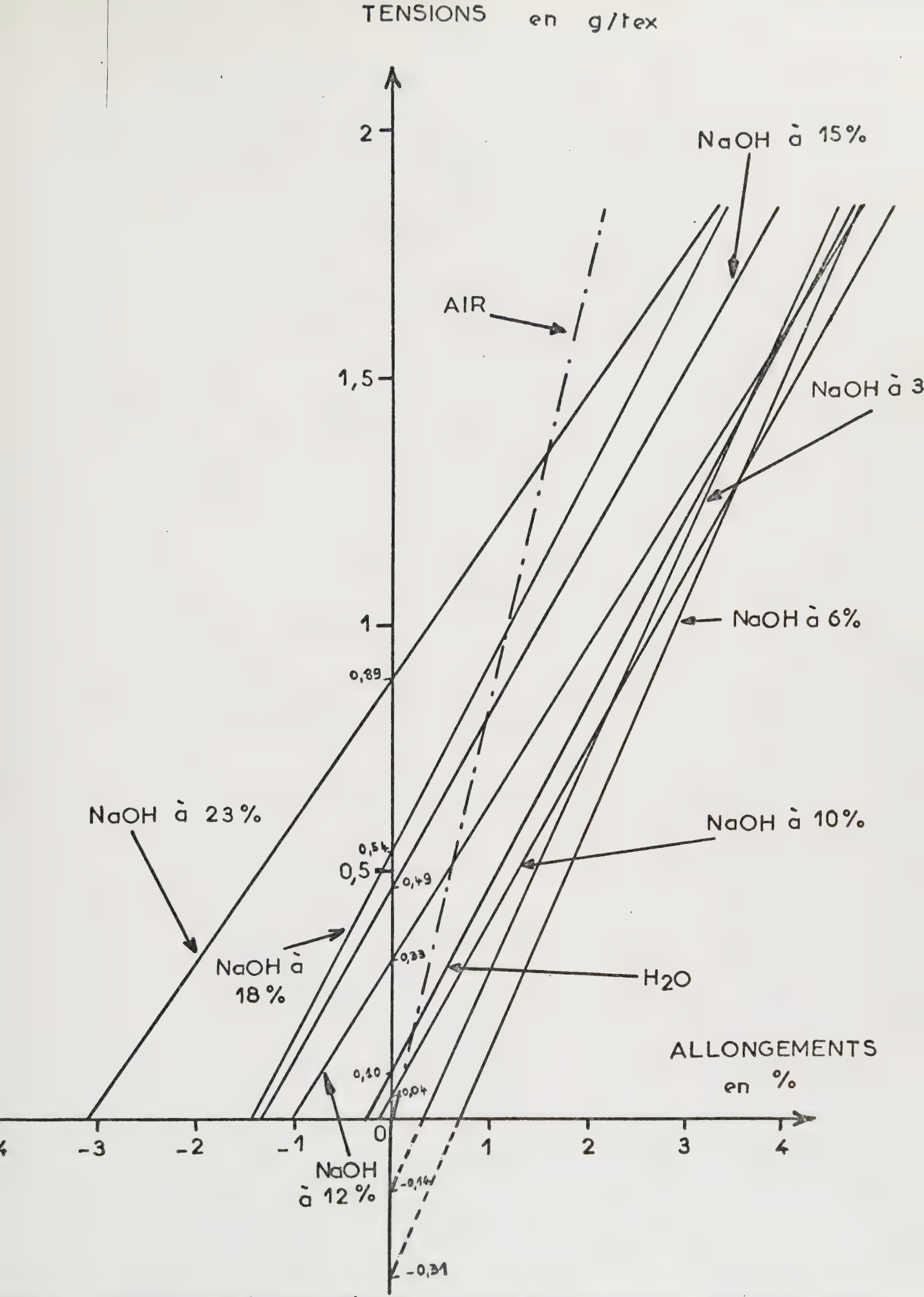


FIGURE 22 - Variations de longueur d'un fil de coton en fonction de la tension exercée sur ce fil et pour diverses concentrations de soude.

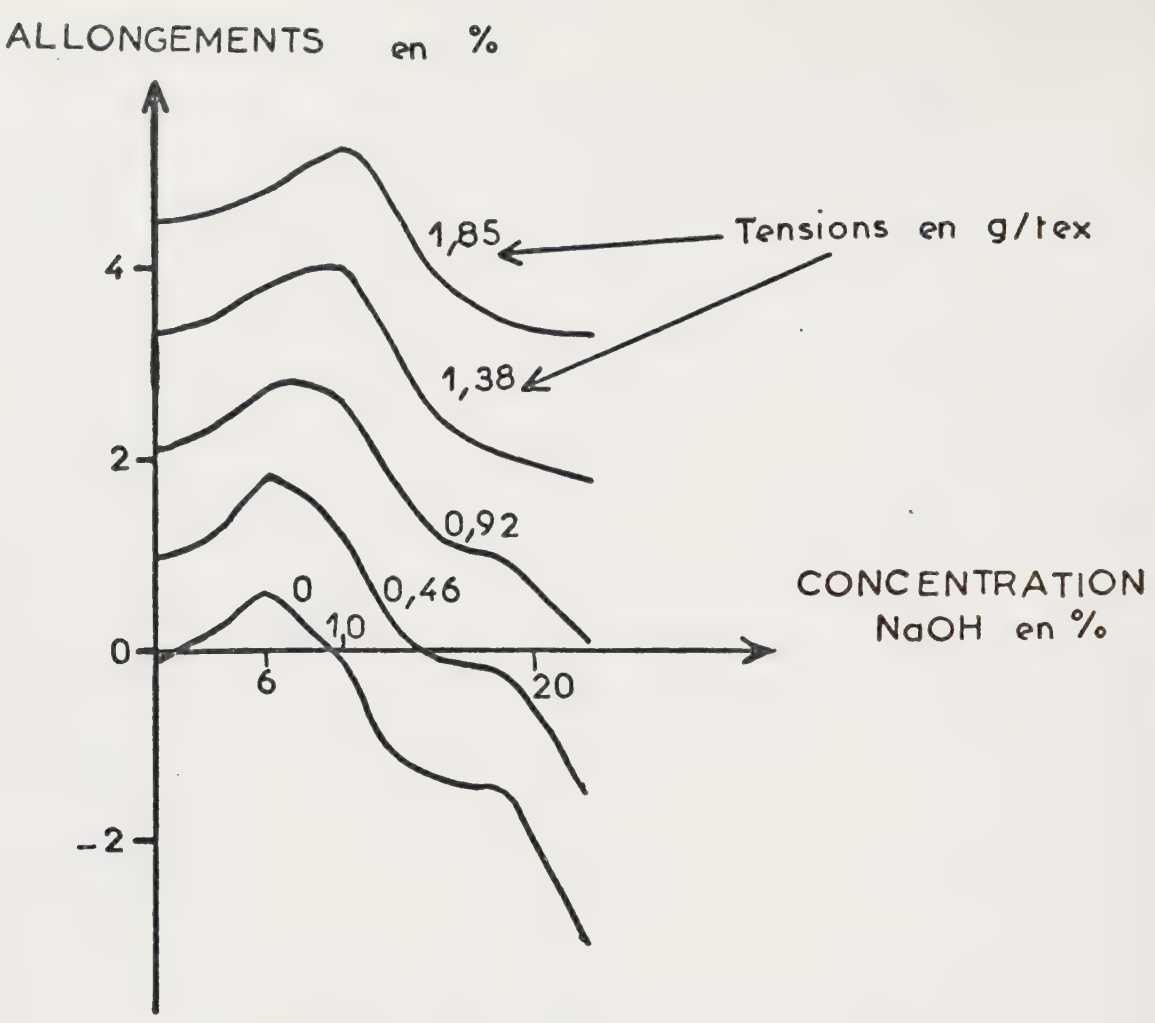


FIGURE 23- Variation de longueur d'un fil de coton en fonction de la concentration de soude et pour diverses tensions.

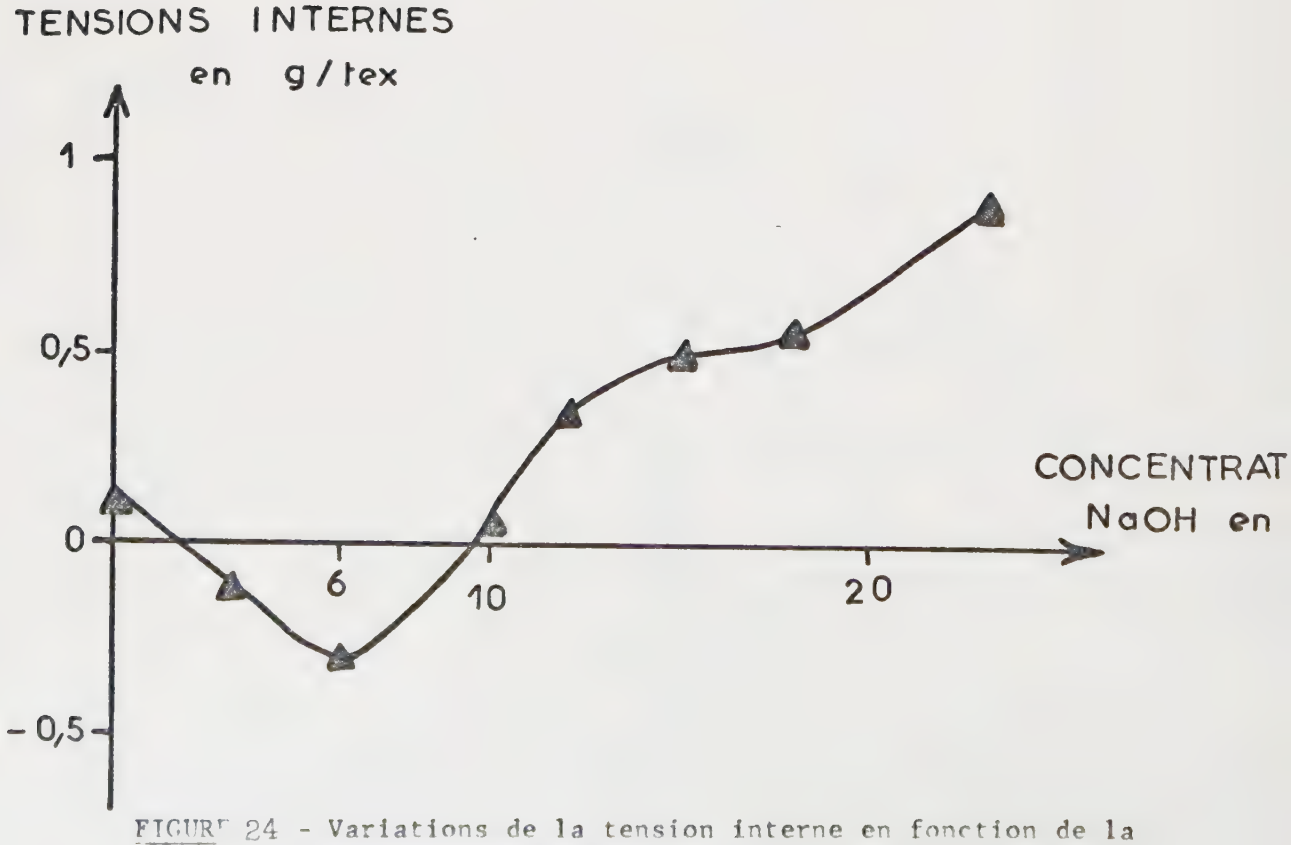


FIGURE 24 - Variations de la tension interne en fonction de la concentration de soude.

Il est à noter que la courbe allongement = f (C % NaOH) obtenue sans tension présente le même sens de variations que celle que nous avions obtenue en mesurant les longueurs des tronçons de fibres dans les mêmes solutions de soude, au microscope. Les valeurs sont plus faibles dans le cas du fil, très vraisemblablement à cause de la moins grande accessibilité de la cellulose, sous cette forme.

- la seconde partie concerne la variation de tension obtenue en extrapolant les droites présentées sur la figure 22, à la longueur initiale et ce, en fonction de la concentration.

En effet, les variations de longueur, sous tension nulle, nous incitent à penser qu'il ne faut pas considérer uniquement une tension extérieure, mais la somme des tensions internes à la matière et extérieures que l'on ajoute sous forme de masses marquées.

Les variations de longueur, sous tension nulle, résulteraient, alors de la modification de la tension interne, lors des traitements de gonflement.

Ces tensions internes, en fonction de la concentration de soude sont représentées sur la figure 24.

Concentrations NaOH en %	Tensions internes en g/tex (d'après figure 22)
0	0,10
3	- 0,14 (*)
6	- 0,31
10	0,04
12	0,33
15	0,49
18	0,54
23	0,89

(*) Cette valeur négative indique qu'il s'agit d'une rétraction et non plus d'un allongement.

.../...

La comparaison de la variation de longueur, sous tension nulle, et de tension interne montre que la longueur augmente lorsque la tension diminue et qu'il y a rétraction lorsque cette tension devient croissante, on peut également noter la présence du minimum de tension interne pour une concentration de soude de 6 %.

Cette tension interne est due,en partie,aux liaisons transversales, qu'elles soient de type intra ou intermoléculaire, car les mesures de degré de polymérisation effectuées en Laboratoire de Chimie de l'ITF, par mesures de viscosités après dissolution dans la cuprié thylène-diamine, montrent de faibles variations du DP, en fonction de la concentration des solutions de soude (fig. 25) :

Concentrations NaOH en %	Degrés de polymérisation (*)
0	3130
6	2950
12	2900
20	2610
30	2330
40	2650

(*) DP mesurés après traitement des échantillons dans la soude à 20°C, pendant 1 h.

Pour conclure ce chapitre, nous avons schématisé un élément de structure, qui peut être soit une macromolécule, soit une fibrille constituée de plusieurs macromolécules. Cet élément est sous forme d'une hélice. Pour faciliter la compréhension du schéma,nous avons, tout d'abord, effectué une projection dans le plan vertical et nous avons pris les tangentes au point d'inflexion des sinusoïdes ainsi formées .

Selon ce type de schéma, nous pouvons alors représenter les variations simultanées de longueur et de tension interne dans la cellulose au cours du traitement par les solutions aqueuses de soude (fig. 26).

.../...

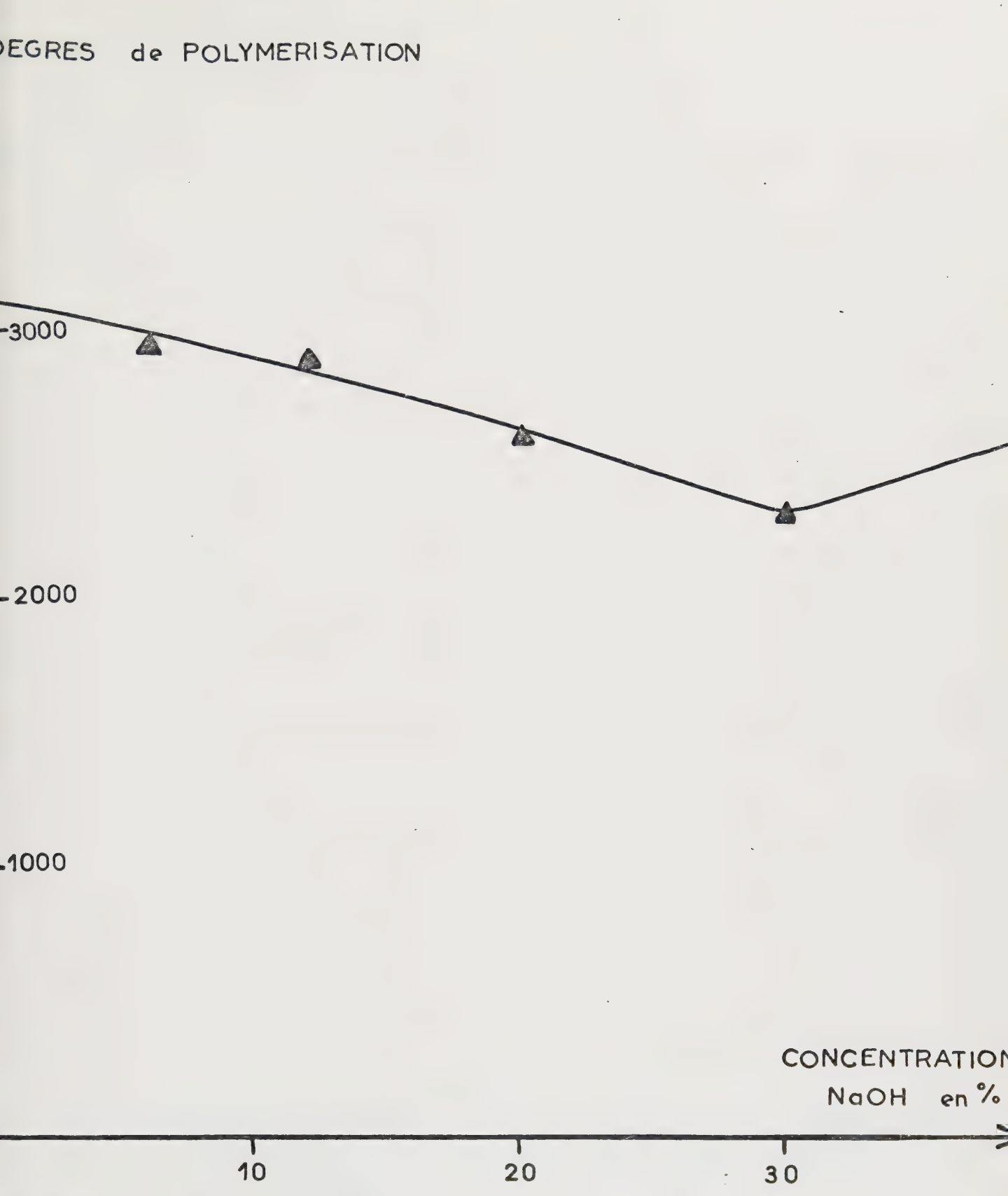


FIGURE 25 - Incidence de la concentration en soude sur le degré de polymérisation.

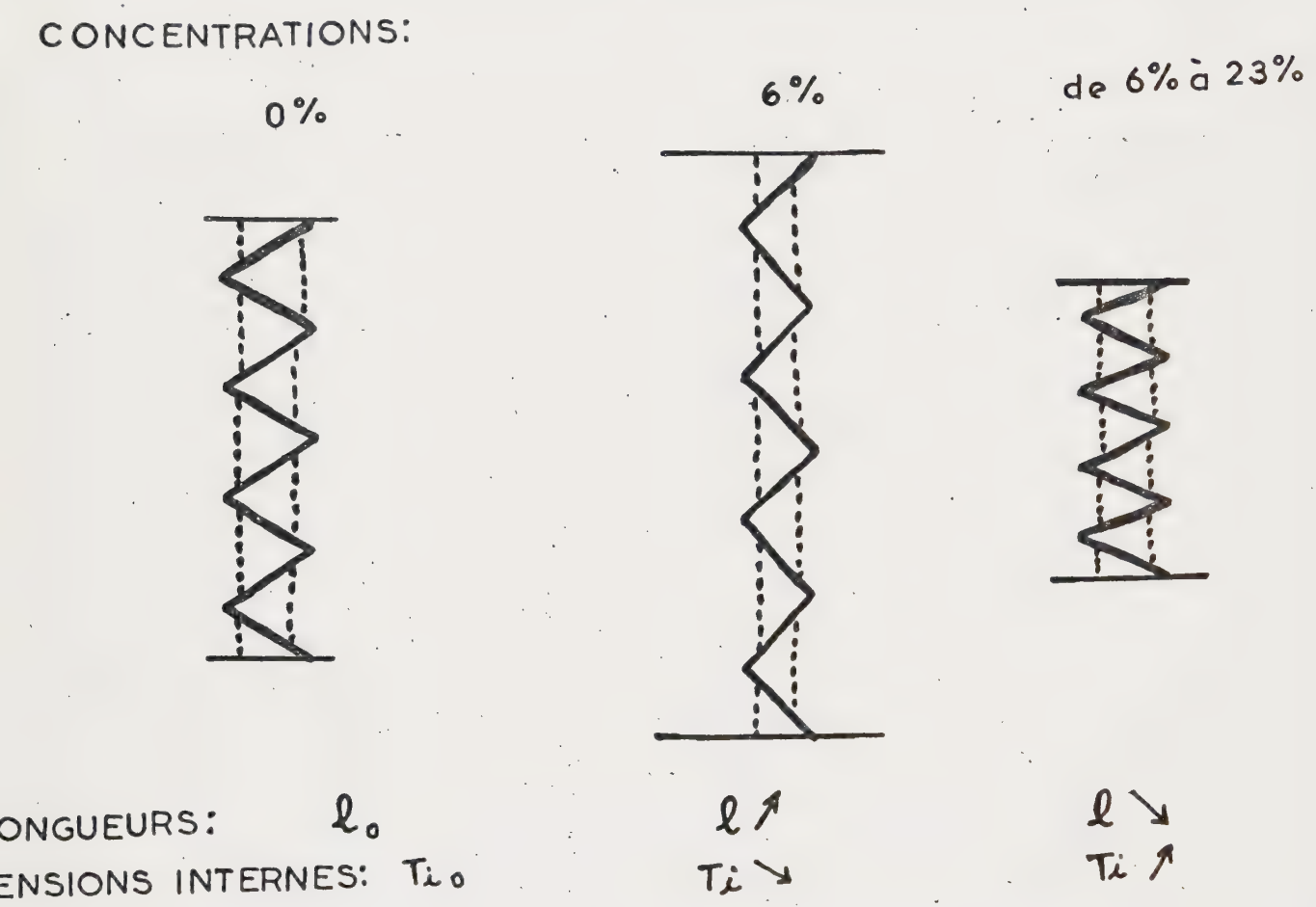


FIGURE 26 - Représentation schématique des modifications de structure fine lors de traitements sodiques. En traits pleins, est figuré un élément structural (chaîne macromoléculaire ou fibrilles) et en pointillés, les liaisons latérales, également en projection sur le plan vertical.

ETUDE MICROMORPHOLOGIQUE

a) Mise en évidence des variations de structure fine :

Pour mettre en évidence ces variations lors de traitements sodiques, nous avons mis au point un procédé d'inclusion de polymère dans le coton, qui nous permet après révélation histochimique de ce polymère de suivre au microscope électronique ces variations de structure.

Ce procédé d'inclusion a été examiné avec un autre but : l'amélioration de certaines propriétés du coton, en particulier augmenter son infroissabilité. C'est pourquoi tous les produits chimiques que nous avons utilisés dans cette partie ont été choisis en fonction de leurs propriétés, de leurs fabrications industrielles courantes et de leur prix de revient.

C'est ainsi que nous avons retenu comme monomère : l'acide méthacrylique(*), comme catalyseur : le persulfate d'ammonium.

b) Techniques d'inclusion et de révélation :

b.1) Inclusion :

Après que les fibres de coton aient subi un prétraitement avec de l'eau ou des solutions aqueuses de soude à diverses concentrations, elles sont incluses de catalyseur de polymérisation par traitement dans une solution à 10 % de persulfate d'ammonium pendant 15 mn. Puis sans les exprimer, nous les immergeons dans la solution d'acide méthacrylique à 10 % pendant 30 mn. Nous sortons alors les fibres, toujours sans les exprimer pour les mettre dans un flacon à polymérisation où ces fibres ainsi incluses demeurent pendant 17 h à 80°C.

.../...

(*) Je dois remercier ici M. P. GUENIN de la Société HOESCHT-FRANCE qui m'a procuré, à maintes reprises, de l'acide méthacrylique.

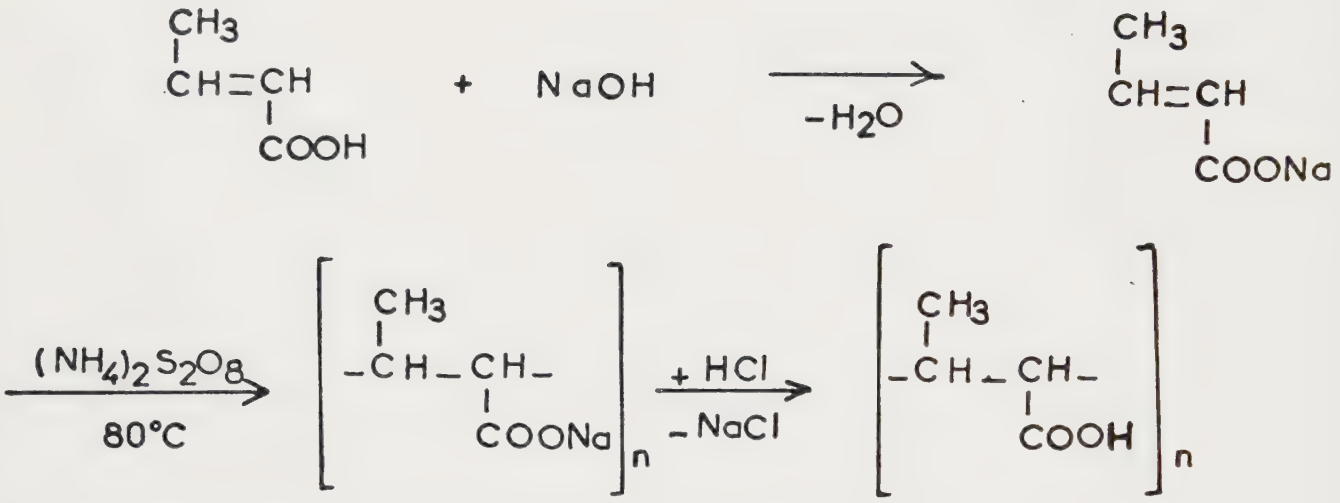


FIGURE 27 - Réaction d'inclusion d'acide polyméthacrylique dans le coton.

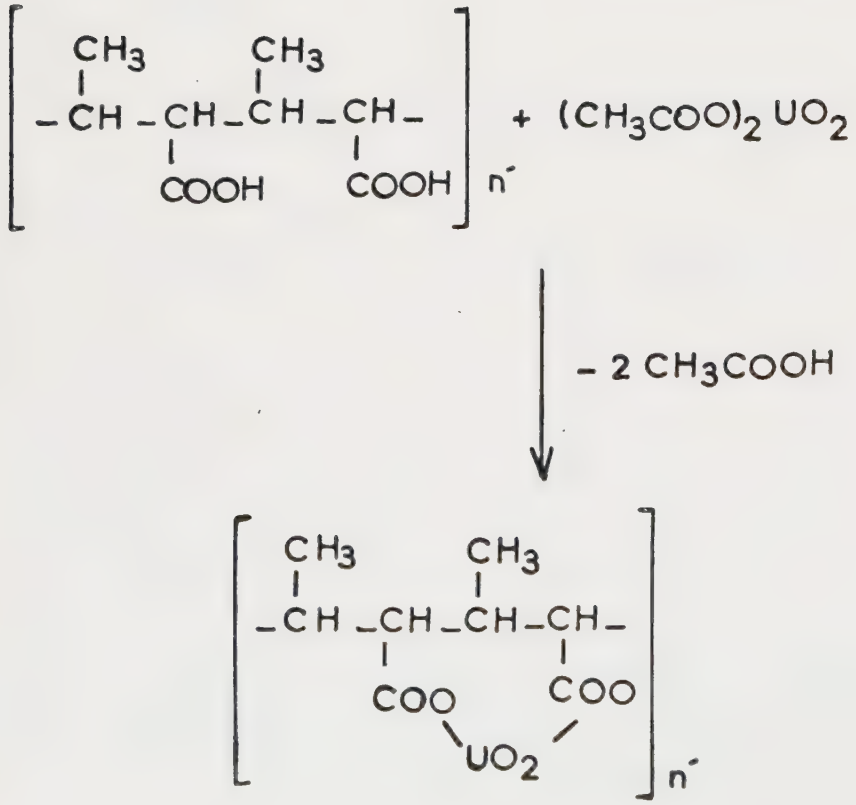


FIGURE 28 - Réaction de révélation de l'acide polyméthacrylique au sein de la structure cellulosique.

Après refroidissement, pour faire passer le polymère inclus de l'état de sel alcalin à l'état d'acide correspondant, on déplace ce sel par de l'acide chlorhydrique, sauf, bien sûr, dans le cas, où le prétraitement est de l'eau, car dans ces conditions, il ne se forme pas de polyméthacrylate de sodium mais directement l'acide correspondant.

Les fibres sont alors lavées abondamment à l'eau courante pour éliminer le chlorure de sodium formé lors de la formation de l'acide polyméthacrylique (fig. 27).

b.2) Révélation :

La révélation de la structure du coton ainsi traité, de même que la structure du polymère inclus, s'est effectuée selon la méthode de WATSON (29) qui consiste dans notre cas à traiter les fibres incluses par l'acétate d'uranyle à 5 %, à l'ébullition pendant 1 h, ce qui permet de fixer l'ion uranyle sur l'acide polyméthacrylique selon l'équation décrite sur la figure 28.

L'ion uranyle ainsi fixé sur le matériau inclus dans la cellulose, confère à ce matériau une densité électronique beaucoup plus élevée que son support cellulosique et fournit ainsi un contraste suffisant pour effectuer des mesures dimensionnelles des éléments fibrillaires ainsi mis en évidence.

c) Résultats et interprétations :

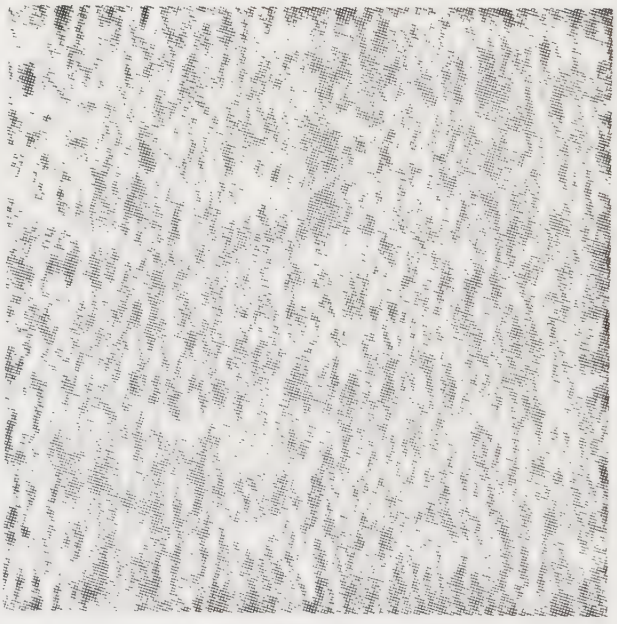
Nous avons traité la cellulose par l'eau et des solutions de soude à 6 %, 12 %, 20 % et 25 % pendant 1 h à la température ambiante et après inclusion et révélation, ces fibres ont été enrobées dans de l'araldite et nous avons pu mesurer la largeur des éléments fibrillaires à partir des coupes transversales réalisées au microtome.

.../...

H_2O

NaOH à 6%

NaOH à 12%



NaOH à 20%

NaOH à 25%

0,2 µm

Figure 19 - Variations de la structure fine de la cellulose lors de traitements sodiques.

Ces mesures ont été effectuées en inversant les plaques photographiques exposées au microscope électronique et en projetant ces diapositives sur un écran, le grandissement final étant alors de x 10^6 fo la précision était alors de $\pm$ 3 Å (fig. 29).

Comme on peut le voir sur les différents histogrammes(fig.30 les populations de largeurs des éléments fibrillaires sont bimodales voire dans certains cas polymodales. Nous avons retenu la moyenne de chaque mode et calculé les proportions de valeurs d'un mode par rapport à l'ensemble des mesures. Les résultats sont les suivants :

Concentrations NaOH en %	Largeurs en Å	Proportions en %
0	71	96
	115	4
6	37	10
	77	74
	116	14
	162	2
12	78	100
20	84	94
	126	6
25	60	53
	90	22
	108	19
	143	6

Au vu de ces résultats, on peut noter que les largeurs mesurées semblent être des multiples d'une dimension unitaire de l'ordre de 37 Å, cette dimension étant la plus petite moyenne que nous avons trouvée dans nos mesures.

.../...

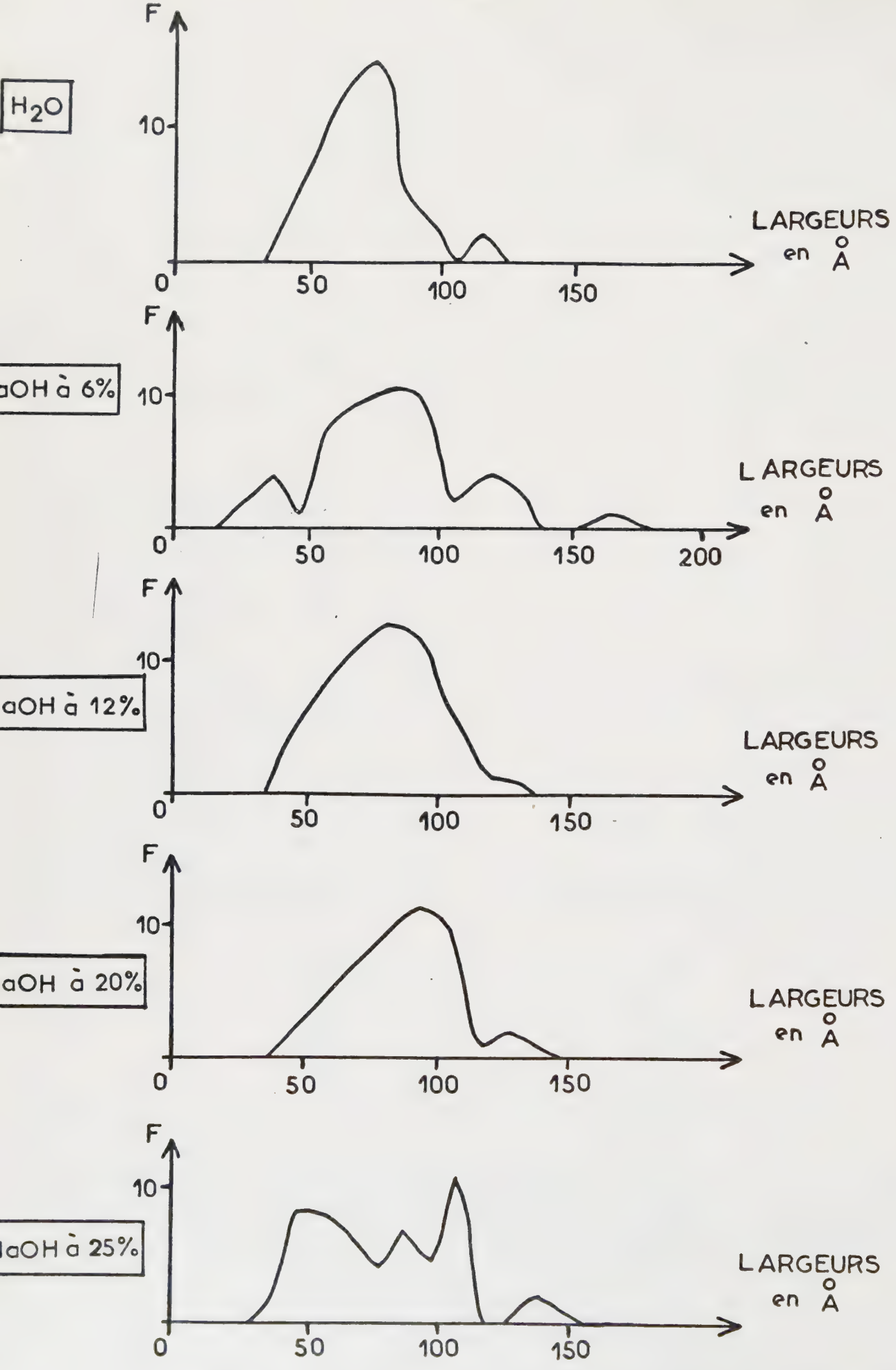


FIGURE 30 - Répartitions statistiques des largeurs des éléments fibrillaires au cours de traitements sodiques.

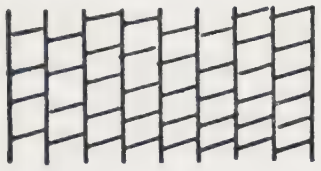
Nous avons donc déterminé les largeurs unitaires en utilisant comme diviseurs des nombres entiers. Ce qui nous conduit aux résultats suivants :

Concentrations NaOH en %	Largeurs en Å	Diviseurs	Largeurs de l'élément unitaire en Å
0	71	2	36
	115	3	38
6	37	1	37
	77	2	39
	116	3	39
	162	4	41
12	78	2	39
20	84	2	42
	126	3	42
25	60	1	60
	90	2	45
	108	3	36
	143	4	36

Ces résultats nous permettent de conclure, d'une part, que lorsque les concentrations de soude ne sont pas trop élevées ($C < 25$ %), la valeur de l'élément fibrillaire unitaire est d'environ 40 Å, ce qui est en bon accord avec les travaux de MÜHLETHALER (30) MANLEY (31) et d'autre part, d'interpréter le mécanisme d'action de la soude sur la structure fine de la cellulose du coton.

.../...

STRUCTURES DU COTON:

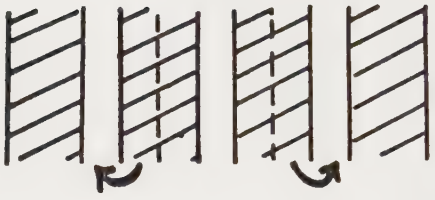


A SEC

TRANFORMATIONS:

H_2O

de 0% à 6%



NaOH à 6 %

de 6% à 12%

NaOH à 12%

NaOH à 20%

NaOH à 25%

FIGURE 31- Représentations des éléments fibrillaires et de leurs transformations au cours de traitements sodiques.

En effet, nous pouvons rendre compte des histogrammes obtenus par une schématisation des éléments fibrillaires (fig. 31). Cette représentation nous permet d'interpréter ces résultats de la façon suivante :

- la cellulose du coton serait constituée à l'état sec de fibrilles élémentaires de 40 Å de largeur et maintenues entre elles par des liaisons hydrogène transversales

- par action de l'eau, il se produirait une rupture de certaines liaisons hydrogène, pour former des bi-fibrilles, c'est-à-dire des fibrilles dont la largeur est double de la largeur de la fibrille unitaire

- par traitement avec de la soude à 6 %, l'action semble, dans un premier stade, identique à celle de l'eau, c'est-à-dire formation de bi-fibrilles, et dans un second stade, rupture des liaisons hydrogène maintenant deux fibrilles unitaires, cette action se caractérise par la formation de fibrilles unitaires et de tri-fibrilles, vraisemblablement à la suite de la"récupération" d'une fibrille unitaire par une bi-fibrille

- par action de la soude à 12 %, présence uniquement de bi-fibrilles

- par traitement à NaOH à 20 %, formation également de bi-fibrilles et après traitement dans la soude à 25 %, formation d'éléments polyfibrillaires, dont les clichés ainsi que les résultats des largeurs montrent une grande hétérogénéité de structure.

Toutes ces observations nous permettent d'aborder les conclusions générales de ce travail, en effectuant la synthèse de ces derniers résultats et de ceux obtenus par les autres techniques étudiées.

.../...

CONCLUSIONS

Le travail qui vient d'être présenté nous a permis de mettre en évidence certaines modifications apportées par la soude à la cellulose du coton.

Ces modifications ont pu être suivies grâce à l'utilisation de différentes techniques, c'est ainsi que l'étude tant de la statique que de la dynamique d'une suspension de particules de cellulose dans divers milieux nous a permis :

- de mettre au point une technique simple pour la détermination du taux de gonflement du coton en milieu sodique

- de déterminer que le gonflement de la cellulose du coton, en milieu solvant, était étroitement lié à la constante diélectriqu du solvant

- et enfin, de mettre en évidence des variations dimensionnelles des particules de cellulose lors de traitements sodiques.

A ce propos, on peut constater que quelle que soit la présentation de la cellulose : tronçons de fibres ou fibres entières, le gonflement diamétral est similaire, par contre, les variations de longueur sont très nettement influencées par la présentation de la matière, en effet, on obtient, à des concentrations de soude identiques, des allongements ou des rétractions plus importants dans le cas de tronçons de fibres que dans le cas de fil.

Ce qui nous permet de conclure ce point en notant que la cellulose est, comme on le sait déjà, d'autant plus accessible que la longueur de l'échantillon traité est plus petite.

.../...

Les mesures, que nous avons effectuées, tant par la méthode de sédimentation que par examens microscopiques, ont été faites sur des tronçons de fibres. Sous cette forme, les variations de longueurs sont accentuées et, de ce fait, nous avons obtenu davantage de précision sur les extrapolations des courbes tension-allongement qui nous ont permis d'atteindre les variations de tension interne de la cellulose durant le traitement sodique.

Ce dernier point étant précisé, nous allons essayer de caractériser la structure du coton modifiée dans l'eau et certaines concentrations de soude, et ce, par référence à la cellulose à l'état sec :

- dans l'eau, la longueur ainsi que la tension interne ne sont que peu modifiées, par contre, un gonflement diamétral est mis en évidence en même temps qu'une séparation fibrillaire

- dans la soude à 6 %, on obtient le maximum d'augmentation de longueur, le minimum de tension interne, un gonflement diamétral assez notable et une dissociation fibrillaire plus importante que dans le cas précédent

- dans la soude à 15 %, le gonflement diamétral est maximum, la tension interne est plus grande que dans l'eau et on obtient une rétraction par rapport à la longueur initiale, ainsi qu'une restructuration fibrillaire

- enfin, dans la soude à 22 %, la tension interne continue de croître, les longueur et le diamètre de la fibre diminuent par rapport au cas précédent, alors que la structure fibrillaire devient assez hétérogène.

A l'aide de cette synthèse de résultats, nous pouvons donc conclure par une vue du mécanisme d'action de la soude sur la cellulose du coton :

.../...

- Que le milieu gonflant soit l'eau ou la soude, il pénètre par rupture des liaisons hydrogène. En fonction de la concentration de la soude, cette rupture s'effectue d'abord sur les liaisons hydrogène interfibrillaire, en formant des éléments fibrillaires de plus en plus proches de la fibrille unitaire (cas de la soude à 6 %) la pénétration de la soude à l'intérieur des fibrilles étant alors possible jusqu'au niveau macromoléculaire permet un gonflement intrafibrillaire par adsorption de molécules d'eau par la soude fixée sur les restes glucose, et provoque ainsi la modification du réseau cristallin de la cellulose qui a été particulièrement étudiée par LEGRAND (32) et PETITPAS (33).

A la suite des observations exposées, nous avons réalisé des inclusions sur fibres de coton gonflées par la soude à certaines concentrations.

Ce nouveau chapitre nous a permis de préciser les meilleures conditions de prétraitement à un ennoblissement du coton par inclusion d'acide polyméthacrylique.

C'est ainsi que c'est dans la soude à 6 % que nous avons observé le maximum de fins éléments fibrillaires, c'est-à-dire le maximum de fibrilles unitaires et, nous pensons que pour obtenir un ennoblissement du coton, tout en conservant les propriétés initiales de ce matériau, il faut se limiter à une inclusion interfibrillaire, mais où le mélange entre la cellulose et le polymère inclus est le plus intime.

Cette étude a donc permis d'apporter quelques techniques nouvelles dans leurs applications telles la sédimentation ou l'étude de variations de longueur à l'aide du dispositif présenté. Elle nous a également permis de mettre en évidence quelques résultats originaux sur la variation de structure de la cellulose du coton dans la soude; et, ce travail ayant été effectué à l'INSTITUT TEXTILE DE FRANCE, ces essais et résultats à caractère scientifique ont été complétés par l'application à caractère industriel par ennoblissement par l'acide polyméthacrylique du coton modifié par les traitements sodiques étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1)	HAGEGE R.	C.R. 272, 1177, 1971
(2) -	D'ANS et JÄGER	Cellulose Chem. 6, 146, 1926
(3) -	LEGRAND à GERVAIS	Microsectionneur à coupe rapide - Brevet CNRS 1 400 555
(4) -	COINTRE J.C.	C.R. 273, 389, 1971
(5) -	FORTIER A.	Mécanique des suspensions - MASSON - 1967
(6) -	ISAACS et THODOS	The Canadian J. of Chem. Eng. Vol. 45, 150, Juin 1967
(7) -	HERMANS P.H.	Contribution à l'étude physique des fibres cellulosiques - DUNOD 58 à 113, 1952
(8) -	CHAMPETIER G.	Annales de Chimie - tomme XX - 40
(9) -	HEUSER E.	The Chemistry of Cellulose - WILEY 72
(10) -	CHAMPETIER G.	Dérivés cellulosiques - DUNOD 83, 1947
(11) -	WARVICKER J.O.	J. of Applied Polymer Science 13, 51, 1969
(12) -	TRILLAT J.J. et VAILLE R.	J. de Chimie Phys. 33, 742, 1936
(13) -	TRILLAT J.J. et AUBRY A.	C.R. 207, 427, 1938
(14) -	TRILLAT J.J. et VAILLE R.	C.R. 203, 159, 1936
(15) -	TRILLAT J.J. et VAILLE R.	C.R. 202, 2134, 1936

.../...

(16) - TRILLAT J.J. — Conférence au Centre d'Etudes de TOULON 16 Avril 1936

(17) - TRILLAT J.J. — Revue Générale des Sciences - 95, Févr. 1937

(18) — Handbook of Physic and Chemistry - F 25 1965-1966

(19) - LECOMTE du NOUY — Equilibres superficiels des solutions colloïdales - MASSON - 1929

(20) - DICKEROFF G.A. et SELL P.J. — Institut de Physique et Chimie - STUTTGART 1968

(21) - ROLLINS M.L. et TRIPP - V.W. — Textile Research J. 24, 345, 1954

(22) - HEARLE et MORTON — Physical properties of Textile fibers - The Textile Institute 447, 1962

(23) - HEARLE J.W.S. — Textile Research J. 24, 307, 1954

(24) - HEARLE J.W.S. — Textile Research J. 26, 108, 1956

(25) - — Handbook of Physic and Chemistry E 49 à E 52 - 1965-1966

(26) - MATTHEW'S — Textile Fibers - WILEY - 284, 1947

(27) - WILLOWS R.S. BARRATT T. PARKER F.H. — Journal Textile Institute 13, 229, 1922

(28) - BARRATT T. — Journal of Textile Institute 17, 1922

(29) - WATSON M.L. — Journal of Biophys.Biochim. Cytol 4, 475, 727, 1958

(30) - MUHLETHALER K. — Z. Schweiz Forstv. 30, 55, 1960

(31) - MANLEY R. ST. JOHN — Nature 204, 1155, 1964

(32) - LEGRAND C. — Bull. Soc. Chim. Belges 57, 113, Mai 1948

LEGRAND C. et GRUND A. — J. of polymer Science 6, 527, 1952